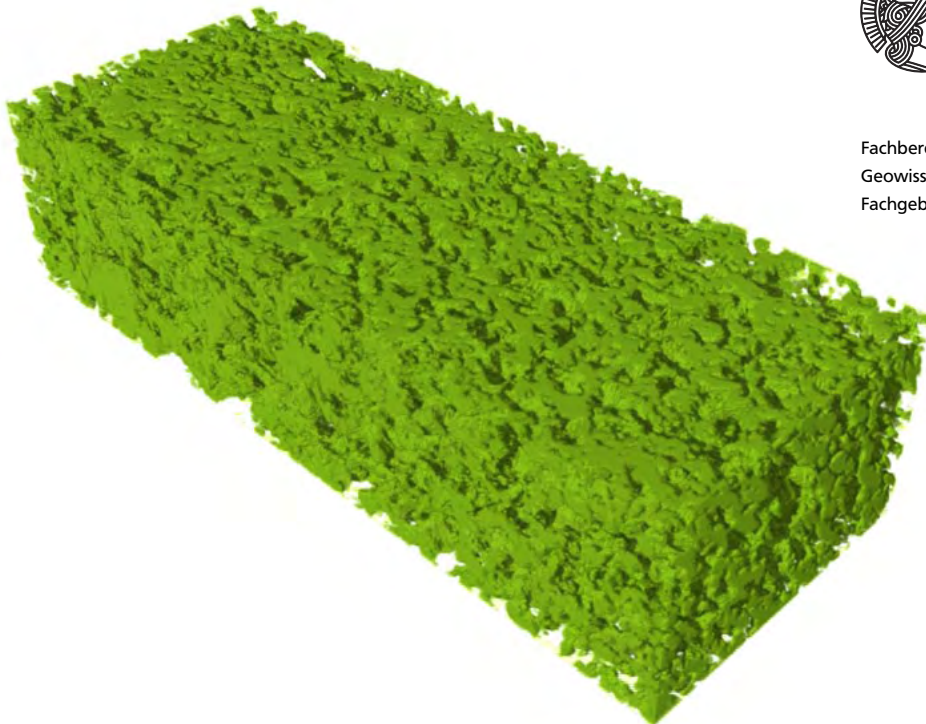

Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Elektrodenstrukturen von Polymerelektrolytmembran- Brennstoffzellen - 3D und in situ -

Zur Erlangung des akademischen Grades Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Susanne Zils aus Lahnstein
März 2012 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Material- und
Geowissenschaften
Fachgebiet Erneuerbare Energien



Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Elektrodenstrukturen von
Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen
- 3D und in situ -

Genehmigte Dissertation von Dipl.-Ing. Susanne Zils aus Lahnstein

1. Gutachten: Prof. Dr.-Ing. Christina Roth
2. Gutachten: Prof. Dr. rer. nat. Hans-Joachim Kleebe

Tag der Einreichung: 15. Dezember 2011

Tag der Prüfung: 02. März 2012

Darmstadt — D 17

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-29197

URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/2919>

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,

E-Publishing-Service der TU Darmstadt

<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>

tuprints@ulb.tu-darmstadt.de



Die Veröffentlichung steht unter folgender Creative Commons Lizenz:

Namensnennung – Keine kommerzielle Nutzung – Keine Bearbeitung 2.0 Deutschland

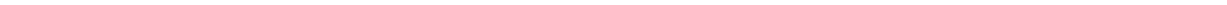
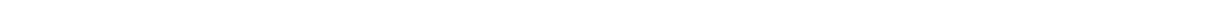
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/2.0/de/>





“Gewiß, es handelt sich nur um Kleinigkeiten, aber es sind immer die Kleinigkeiten, die zur Vollendung führen - und Vollendung, das wirst du mir sicher zugestehen, ist ihrerseits bestimmt keine Kleinigkeit!”

Michelangelo



Zusammenfassung

Die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle ist in den letzten Jahren immer mehr Gegenstand des öffentlichen Interesses geworden. Anfang Juni 2011 gab der Vorstandsvorsitzende der Daimler AG, Dieter Zetsche, in Stuttgart bekannt, dass Daimler 2014 mit der Großserienproduktion der B-Klasse Brennstoffzellenfahrzeuge beginnen wird - ein Jahr früher als ursprünglich geplant. Bereits ab 2012 soll zusammen mit der Linde AG das Wasserstofftankstellennetz in Deutschland von heute knapp 30 um mindestens 20 neue Tankstellen erweitert werden, da für den bundesweiten Einsatz von Brennstoffzellenfahrzeugen das Tankstellennetz nicht ausreicht. Nach Schätzungen der Daimler AG und der Linde AG muss das Netz in den nächsten Jahren auf mindestens 1000 Tankstellen ausgeweitet werden, um eine flächendeckende Nutzung der Brennstoffzellenfahrzeuge zu ermöglichen. Diese Nachrichten konnten nicht nur in Fachzeitschriften, wie z. B. den VDI Nachrichten oder in Automobilzeitschriften, sondern auch in den allgemeinen Medien verfolgt werden. Doch auch wenn mit dem Start einer Großserie der erste Schritt Richtung Kommerzialisierung getan ist, bleiben einige ungelöste Probleme weiterhin bestehen.

Eines dieser ungelösten Probleme besteht in der Aufklärung des Einflusses der Elektrodenstruktur auf den Wasserhaushalt der Brennstoffzelle. Eben diese Problematik soll in dieser Arbeit untersucht werden. Die Präparation verschiedener Elektrodenstrukturen erfolgte über den Einsatz unterschiedlicher Verfahren zur Herstellung der Membran-Elektroden-Einheiten. Es wurden Membran-Elektroden-Einheiten über das Airbrush-, das Multilayer- und über das DECAL-Verfahren präpariert. Diese wurden dann sowohl elektrochemisch und strukturell als auch in Bezug auf wasserhaushaltsrelevante Fragestellungen charakterisiert. Um die elektrochemischen Größen wie Platinausnutzung, Leerlaufspannung und Leistung zu erhalten, wurden Einzelzelltests und Thermogravimetrische Analysen durchgeführt. Zur strukturellen Charakterisierung wurden die Methoden Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie sowie die Ionenfeinstrahl-Tomographie gewählt. Porositäten, Porengrößenverteilungen, geometrische Tortuosität und Elektrodendicken konnten mit diesen Methoden bestimmt werden. Die Membran-Elektroden-Einheiten wurden jeweils vor und nach Einsatz im Brennstoffzellenteststand mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht, um einen Einfluss des Betriebs auf die Struk-

tur der Elektroden zu bestimmen. Mit Hilfe des Environmental Rasterelektronenmikroskops konnte zusätzlich quasi in-situ beobachtet werden, wie die Membran-Elektroden-Einheiten sich unter nahezu realen Bedingungen - hohe Befeuchtung jedoch verminderte Temperatur - verhalten. Neben der reinen Beobachtung des Verhaltens unter diesen Bedingungen konnten so auch Aussagen über die Hydrophobizität der Elektroden getroffen werden. Anhand der durchgeführten Charakterisierungen konnte gezeigt werden, dass eine Membran-Elektroden-Einheit, die eine Elektrode mit einer gleichmäßigen Elektrodenstruktur aufweist, die besten Ergebnisse in Bezug auf Leistung und Platinausnutzung liefert. Unter einer gleichmäßigen Elektrodenstruktur wird eine Elektrode mit hoher Porosität, kleiner mittlerer Porengröße, enger Porengrößenverteilung und homogener Verteilung der Poren innerhalb der Elektrode verstanden. All diese Eigenschaften treffen auf die Elektroden zu, die mittels des Multilayer-Verfahrens präpariert wurden.

Besonders die in der Brennstoffzellenforschung noch kaum eingesetzte Methode der Ionenfeinstrahl-Tomographie ermöglichte detaillierte Einblicke in die Struktur der Elektroden und lieferte im Gegensatz zu den 2D elektronenmikroskopischen Untersuchungen umfangreiche 3D-Daten zu Porosität, Homogenität der Porenverteilung und geometrischer Tortuosität.





Inhaltsverzeichnis

I Grundlagen	1
1 Motivation	3
2 Stand der Wissenschaft und Methodik	5
2.1 Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle	5
2.2 Protonenleitung und Wassermanagement	8
2.3 Aufbau der Brennstoffzelle	16
2.4 Charakterisierung der Membran-Elektroden-Einheiten	17
2.5 Environmental Rasterelektronenmikroskopie	18
2.6 Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten	21
2.7 FIB-Tomographie	22
2.8 Frierverhalten und Kaltstartsimulation	23
2.9 Elektrochemische Untersuchungen	24
II Experimentelles	27
3 Experimentelles	29
3.1 Herstellung der Membran-Elektroden-Einheiten	29
3.1.1 Aktivierung der Nafion [®] -Membran	29
3.1.2 Airbrush	30
3.1.3 Multilayer	30
3.1.4 DECAL	32
3.2 Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung der Membran-Elektroden-Einheiten	33
3.2.1 Environmental Rasterelektronenmikroskopie	33
3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie	41
3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie	42
3.2.4 FIB-Tomographie	44

3.2.5 Elektrochemische Untersuchungen	47
3.2.6 Thermogravimetrische Analyse	47
III Ergebnisse	49
4 Ergebnisse und Diskussion	51
4.1 <i>Begin-of-Life-</i> und <i>End-of-Life</i> -Untersuchungen	51
4.1.1 Elektrochemische Untersuchungen	51
4.1.2 Thermogravimetrische Analyse	57
4.1.3 Strukturelle Untersuchung mittels REM	58
4.2 Untersuchungen zum Wasserhaushalt mittels ESEM	65
4.2.1 Untersuchung der Einzelkomponenten der MEAs	65
4.2.2 Untersuchung der MEAs	69
4.3 Strukturuntersuchungen bei Kaltstart der PEM-Brennstoffzelle	77
4.3.1 Quasi in-situ Strukturuntersuchungen bei Kaltstart der PEM-Brennstoffzelle	77
4.3.2 Ex-situ Strukturuntersuchungen bei Kaltstart der PEM-Brennstoffzelle	81
4.4 Detaillierte Untersuchung der Elektrodenstrukturen mittels FIB-Tomographie	93
4.4.1 Rekonstruktion der Airbrush-MEA	93
4.4.2 Rekonstruktion der Multilayer-MEA	100
4.4.3 Rekonstruktion der DECAL-MEA	104
5 Schlussfolgerung und Ausblick	111
Literaturverzeichnis	117
IV Persönliche Daten	129

Abbildungsverzeichnis

2.1	Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle.	6
2.2	TEM-Aufnahmen des rußgeträgerten Platins und der Elektrode.	7
2.3	Dreiphasengrenze in der PEM-Brennstoffzelle.	8
2.4	Physikalischer Transfer der Ionen durch das Ionomer.	10
2.5	Strukturformel des Nafion®.	11
2.6	Mizellenartige Anordnung des Nafion®.	12
2.7	Bewegungen des Wassers in der PEM-Brennstoffzelle.	13
2.8	Wasserverteilung in der PEM-Brennstoffzelle.	15
2.9	Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle.	17
2.10	Skizzenhafter Aufbau von a) REM und b) ESEM nach [6].	19
2.11	Funktionsprinzip des gasartigen Sekundärelektronendetektors nach [7].	20
2.12	Polarisationskennlinie der PEM-Brennstoffzelle mit den vorliegenden Überspannungen und Verlustmechanismen.	25
3.1	Darstellung der AB-Präparationsmethode.	31
3.2	Darstellung der ML-Präparationsmethode.	32
3.3	Darstellung der DECAL-Präparationsmethode.	33
3.4	Spezieller ESEM-Probenhalter.	34
3.5	Entwicklung des ESEM-Probenhalters.	35
3.6	Deliquescenz von NaCl.	36
3.7	Phasendiagramm von Wasser.	37
3.8	Beispiel für Kontaktwinkelmessung an einem Wassertropfen auf der DECAL-MEA am Taupunkt.	39
3.9	Hydrophile und hydrophobe Oberfläche.	39
3.10	Präparation der Ultramikrotomie-Dünnschnitte nach [8].	42
3.11	Prinzip der FIB-Schnittabtragung und Serienbildaufnahme.	45
3.12	Lage der Proben innerhalb der MEAs.	46
4.1	Polarisationskennlinie und Leistungsdichte der AB-MEA.	52
4.2	Polarisationskennlinie und Leistungsdichte der ML-MEA.	54
4.3	Skizze einer Polarisationskennlinie mit eingezeichneten Verlusten.	55

4.4	Polarisationskennlinie und Leistungsdichte der DECAL-MEA.	56
4.5	REM-Aufnahmen der AB-MEA.	60
4.6	Elektrodendickenunterschiede AB-MEA.	61
4.7	REM-Aufnahmen der ML-MEA.	63
4.8	REM-Aufnahmen der DECAL-MEA.	64
4.9	ESEM-Aufnahmen von Pt/C.	66
4.10	ESEM-Aufnahmen von Ru/C.	67
4.11	ESEM-Aufnahmen der Nafion [®] -Membran.	68
4.12	ESEM-Aufnahmen der Ultramikrotomie-Dünnschnitte.	68
4.13	ESEM-Aufnahmen der DECAL-MEA.	70
4.14	ESEM-Aufnahmen der AB-MEA.	71
4.15	ESEM-Aufnahmen der ML-MEA.	71
4.16	ESEM-Aufnahmen der DECAL-MEA.	72
4.17	Modelle der Wasserbildung.	73
4.18	ESEM-Aufnahme eines Risses in der DECAL-MEA.	73
4.19	ESEM-Aufnahme einer Modellelektrode.	74
4.20	ESEM-Aufnahmen der AB- und DECAL-MEA in Aufsicht.	75
4.21	ESEM-Aufnahmen von Rissen auf der AB-Elektrode.	77
4.22	ESEM-Aufnahmen von Pt/C bei -15 °C.	78
4.23	ESEM-Aufnahmen der Nafion [®] -Membran bei -15 °C.	79
4.24	ESEM-Aufnahmen der Ausscheidungen auf der Nafion [®] -Membran bei -15 °C.	80
4.25	ESEM-Aufnahmen der AB- und ML-MEA bei -15 °C.	80
4.26	Vergleich von TEM- und REM-Aufnahme.	81
4.27	SE-Aufnahmen der zyklierten AB-MEA.	84
4.28	BSE-Aufnahmen der zyklierten AB-MEA.	85
4.29	SE-Aufnahmen der zyklierten ML-MEA.	88
4.30	BSE-Aufnahmen der zyklierten ML-MEA.	89
4.31	SE-Aufnahmen der zyklierten DECAL-MEA.	90
4.32	BSE-Aufnahmen der zyklierten DECAL-MEA.	91
4.33	Aufsicht und Frontansicht der AB-Elektrode.	94
4.34	Perspektivische Ansichten der AB-Elektrode.	96
4.35	Porengrößenverteilung der AB-Elektrode.	97
4.36	REM-Aufnahmen der AB-MEA.	98
4.37	Einfluss der Binarisierung auf die Porositätsbestimmung.	99

4.38 Aufsicht und Frontansicht der ML-Elektrode.	101
4.39 Perspektivische Ansichten der ML-Elektrode.	102
4.40 Porengrößenverteilung der ML-Elektrode.	103
4.41 REM-Aufnahmen der ML-MEA.	104
4.42 Aufsicht und Frontansicht der DECAL-Elektrode.	105
4.43 Perspektivische Ansichten der DECAL-Elektrode.	107
4.44 Porengrößenverteilung der DECAL-Elektrode.	108
4.45 REM-Aufnahmen der DECAL-MEA.	109
4.46 Vergleich der SE-Aufnahmen eines FIB-Schnittes und eines Ultramikrotomie-Dünnschnittes der DECAL-MEA.	110

Tabellenverzeichnis

3.1	Übersicht der FIB-Tomographie-Parameter.	46
4.1	Elektrochemische Leistungsparameter der MEAs.	57
4.2	Bestimmung des Quellungsgrades einer Nafion [®] -Membran.	68
4.3	Übersicht über die Kontaktwinkel der MEAs.	75
4.4	Elektrodendicken der AB-MEA.	83
4.5	Elektrodendicken der ML-MEA.	86
4.6	Elektrodendicken der DECAL-MEA.	87
4.7	Beobachtung von Strukturänderungen hervorgerufen durch Frier-Tau-Zyklen.	92
4.8	Porenparameter der AB-Elektrode.	98
4.9	Porenparameter der ML-Elektrode.	104
4.10	Porenparameter der DECAL-Elektrode.	109

Abkürzungen

AB	<i>Airbrush</i>
A_{PEM}	präexponentieller Faktor
BET	Brunauer-Emmett-Teller (-Analyse)
BOL	<i>Begin of Life</i> - vor Einsatz im Brennstoffzellenteststand
BSE	<i>backscattered electrons</i> - Rückstreuelektronen
c	Ladungsträgerkonzentration [cm^{-3}]
D	Diffusionskoeffizient [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
D_0	Konstante, die die Häufigkeit eines Hopping-Versuchs ausdrückt [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
$d_{\text{AB, BOL}}$	Elektrodendicke der AB-MEA vor Einsatz im Brennstoffzellenteststand [μm]
$d_{\text{AB, EOL}}$	Elektrodendicke der AB-MEA nach Einsatz im Brennstoffzellenteststand [μm]
$d_{\text{DECAL, BOL}}$	Elektrodendicke der DECAL-MEA vor Einsatz im Brennstoffzellenteststand [μm]
$d_{\text{DECAL, EOL}}$	Elektrodendicke der DECAL-MEA nach Einsatz im Brennstoffzellenteststand [μm]
$d_{\text{ML, BOL}}$	Elektrodendicke der ML-MEA vor Einsatz im Brennstoffzellenteststand [μm]
$d_{\text{ML, EOL}}$	Elektrodendicke der ML-MEA nach Einsatz im Brennstoffzellenteststand [μm]
DECAL	von <i>decalomania</i> : Substrat, das zur Übertragung eines Druckes verwendet wird.
ΔG_{act}	Aktivierungsenthalpie
E	Potential [mV]
E_0	Standardelektrodenpotential [V]
E_a	Aktivierungsenergie ($E_a = \Delta G_{\text{act}}/F$)
EKFG	Gesetz zur Errichtung eines Sondervermögens “Energie- und Klimafonds“
EOL	<i>End-of-Life</i> - nach Einsatz im Brennstoffzellenteststand

ESA	<i>electrochemical surface area</i> - elektrochemisch aktive Oberfläche
ESEM	<i>environmental scanning electron microscopy</i> - Environmental Rasterelektronenmikroskopie
F	Faraday-Konstante ($96485,34 \text{ C mol}^{-1}$)
FIB	<i>focused ion beam</i> - Ionenfeinstrahl
GDL	<i>gas diffusion layer</i> - Gasdiffusionsschicht
GIS	<i>gas injection system</i> - Gasinjektionssystem
GSED	<i>gaseous secondary electron detector</i> - gasartiger Sekundärelektronendetektor
HOR	<i>hydrogen oxidation reaction</i> - Wasserstoffoxidsreaktion
I	Strom [A]
i	Stromdichte [mA cm^{-2}]
i_{max}	maximal erreichte Stromdichte [mA cm^{-2}]
k_b	Boltzmann-Konstante ($1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
l	Dicke der Elektrode [μm] für die Berechnung der geometrischen Tortuosität
λ	Wärmeleitfähigkeit [W m K^{-1}]
LB-ADSA	<i>low bond asymmetric drop shape analysis</i> - Analyse asymmetrischer Tropfenformen unter Berücksichtigung geringer Bindungen
LbL	<i>Layer-by-Layer</i>
l_{eff}	effektive mittlere Länge eines Porenkanals [μm]
MEA	<i>membrane electrode assembly</i> - Membran Elektroden Einheit
ML	<i>Multilayer</i> - Multilagen
MPL	<i>microporous layer</i> - mikroporöse Schicht
ν	Anzahl der beteiligten e^-
OCV	<i>open circuit voltage</i> - offene Klemmspannung
ORR	<i>oxygen reduction reaction</i> - Sauerstoffreduktionsreaktion
p	Leistungsdichte [mW cm^{-2}]
p_{max}	maximal erreichte Leistungsdichte [mW cm^{-2}]
$p_{\text{max, mittel}}$	über alle Messungen gemittelte maximal erreichte Leistungsdichte [mW cm^{-2}]
PEM	Polymerelektrolytmembran
PEMFC	<i>polymer electrolyte membrane fuel cell</i> - Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle

PLA	<i>pressure limiting aperture</i> - Druckminderungsblende
Pt/C	rußgeträgertes Platin
PTFE	Polytetrafluoroethylen
Q	Reaktionsquotient
R	allgemeine Gaskonstante ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
R	Widerstand [Ω]
REM	Rasterelektronenmikroskopie
r. F.	relative Feuchte [%]
SA	<i>surface area</i> - Oberfläche
SAXS	<i>small angle X-ray scattering</i> - Röntgenkleinwinkelstreuung
SE	<i>secondary electrons</i> - Sekundärelektronen
σ	Leitfähigkeit [S m^{-1}]
σ_{pol}	Leitfähigkeit eines protonenleitenden Polymers [S m^{-1}]
SOFC	<i>solid oxide fuel cell</i> - Festoxid-Brennstoffzelle
T	Temperatur [K]
T_{Zelle}	Temperatur der Brennstoffzelle [$^{\circ}\text{C}$]
$T_{\text{Befeuchter}}$	Temperatur des Befeuchters im Brennstoffzellenteststand [$^{\circ}\text{C}$]
τ	geometrische Tortuosität
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	Thermogravimetrische Analyse
TPB	<i>triple phase boundary</i> - Dreiphasengrenze
U	Spannung [mV]
U_0	theoretisch mögliche offene Klemmspannung (1,23 V)
UHV	Ultrahochvakuum
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkondioxid
z_i	Ladungszahl eines Ions



Teil I

Grundlagen



1 Motivation

Am 28. Oktober 2010 wurden in der 68. Sitzung des Deutschen Bundestags [9] ein elftes [10] und zwölftes [11] Gesetz zur Änderung des Atomgesetzes verabschiedet. Dies hatte zur Folge, dass ein frühzeitiger Ausstieg aus der Atomenergiewirtschaft verhindert wurde. Gleichzeitig wurde ein Gesetz verabschiedet, das die "Errichtung eines Sondervermögens "Energie- und Klimafonds" (EKFG)" [12] und die Förderung erneuerbarer Energien vorsieht. Wenige Monate nach dieser Gesetzesänderung wurden jedoch die Grundvoraussetzungen für diese Gesetzesänderungen und die deutsche Energiewirtschaft durch ein Erdbeben vor der Küste Japans verändert. Das Beben vom 11. März 2011 vor der Küste der Präfektur Miyagi der Stärke 9,0 der Momenten-Magnituden-Skala führte zu einem Totalausfall der externen Stromversorgung des Kernkraftwerks Fukushima Daiichi. 45 Minuten nach dem Beben traf ein ca. 14 m hoher Tsunami auf das Kernkraftwerk. Durch den Tsunami wurden die Meerwasserpumpen und das Notstromaggregatsystem zerstört. In den darauffolgenden Tagen setzte in drei der sechs Reaktorblöcke die Kernschmelze ein.

Als Reaktion auf die Vorfälle in Japan setzte die deutsche Bundesregierung am 14. März 2011 die Laufzeitverlängerung der deutschen Kernkraftwerke für drei Monate aus (Moratorium) [13]. Am 15. März 2011 teilte Bundeskanzlerin Angela Merkel mit, dass die ältesten deutschen Kernkraftwerke (Biblis A und B, Neckarwestheim I, Phillipsburg I, Unterweser, Brunsbüttel und Isar I) während des Moratoriums abgeschaltet werden. Zusätzlich bleibt das bereits seit 2009 abgeschaltete Kernkraftwerk Krümmel bis zum Ende des Moratoriums vom Netz. Am 15. April 2011 wurde bekannt, dass nach Begutachtung der Situation durch eine Ethikkommission [14], nicht nur ein Gesetzesentwurf [15] zum Ausstieg aus der Kernenergie bis spätestens 2022, sondern auch der Ausbau der erneuerbaren Energien am 6. Juni 2011 im Bundestag und am 17. Juni im Bundesrat beschlossen werden sollen. Aufgrund der veränderten politischen Situation sind die Voraussetzungen für die Weiterentwicklung erneuerbarer Energien momentan positiv. Allerdings ist es schade, dass erst eine Katastrophe wie im Kernkraftwerk Fukushima Daiichi geschehen muss, damit die Forschung an erneuerbaren Energien auch von allen politischen Parteien unterstützt wird.

Betrachtet man Brennstoffzellen im Vergleich mit weiteren gängigen Energiewandlern, wie z.B. Verbrennungsmotoren und Batterien, zeigt sich, dass Brennstoffzellen viele Vorteile von Verbrennungsmotoren und Batterien vereinen. In den meisten Fällen erreichen sie einen höheren Wirkungsgrad als Verbrennungsmotoren. Im Gegensatz zu diesen weisen Brennstoffzellen keine beweglichen Teile auf, was eine mechanische Stabilität garantiert und Potential für hohe Zuverlässigkeit und Langzeitsysteme aufzeigt. Darüber hinaus erfolgt die Energieumwandlung aufgrund des Fehlens beweglicher Teile geräuscharm. Ein weiterer Vorteil liegt in der emissionsfreien Energieumwandlung, da in der Brennstoffzelle keine Produkte wie Stick- oder Schwefeloxide entstehen. Im Vergleich zu Batterien fallen die potentiell höheren möglichen Energiedichten sowie der schnelle und einfache Ladevorgang durch Nachtanken ins Auge. Weiterhin ist bei Brennstoffzellen eine unabhängige Skalierung zwischen Leistung - bestimmt durch die Größe der Brennstoffzelle - und Kapazität - bestimmt durch die Größe des Brennstoffreservoirs - möglich. Leistungen zwischen 1 Watt und 1 Megawatt können realisiert werden. Speziell für die Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEMFC - *polymer electrolyte membrane fuel cell*) ist die niedrige Betriebstemperatur kombiniert mit einer hohen Leistungsdichte hervorzuheben, die einen Einsatz in mobilen Geräten ermöglicht.

Neben den vielen Vorteilen müssen jedoch auch die noch bestehenden Nachteile der Brennstoffzellen diskutiert werden. Hierzu gehören die hohen Kosten, die eine ökonomische Wettbewerbsfähigkeit daher momentan nur in Nischenanwendungen, wie z. B. in der Raumfahrt oder beim Militär, garantieren. Weitere Probleme stehen in Verbindung mit dem vorrangig eingesetzten Brennstoff Wasserstoff. Die Verfügbarkeit und Speicherung sowie die niedrige volumetrische Energiedichte stellen die Hauptprobleme dar. Der direkte Einsatz alternativer Brennstoffe wie z. B. Methanol oder Ameisensäure ist möglich, liefert jedoch niedrigere Leistungen und setzt die Verwendung zusätzlicher Ausstattung, z. B. zur Reformierung des Brennstoffs, voraus. Darüber hinaus wird die Verwendung der Brennstoffzelle zur Energieumwandlung durch ihre Empfindlichkeit gegenüber Umweltgiften, z. B. Schwefel- und Stickoxiden, die sich durch die Katalysatorvergiftung zeigt, verzögert. Dies sowie die noch nicht ausreichende Alterungsbeständigkeit der in der Brennstoffzelle eingesetzten Katalysatoren gegenüber Start-Stopp-Zyklen sind Probleme, die durch eine Optimierung der Katalysatorsysteme und Elektrodenstruktur vermindert werden können.

2 Stand der Wissenschaft und Methodik

Eine der größten Herausforderungen für die kommerzielle Einführung der Brennstoffzellentechnologie stellt die Optimierung der Elektrodenstruktur dar. Zusätzlich ist eine Verminderung des Platingehalts unumgänglich, um das industriell vorgegebene Kostenziel erreichen zu können. Das Energieministerium der Vereinigten Staaten hat ein Kostenziel für automobiler PEM-Brennstoffzellen von 45 \$/kW für das Jahr 2010 und von 30 \$/kW für das Jahr 2015 vorgegeben. Bisher konnte eine Verminderung der Kosten von 275 \$/kW im Jahr 2002 auf 61 \$/kW im Jahr 2009 erreicht werden [16–18]. Eine weitere Kostenreduzierung kann allerdings nur durch eine signifikante Erhöhung der Platinzugänglichkeit und damit auch der Platinausnutzung realisiert werden. Dies ist gleichbedeutend mit einer Verminderung der Platinmenge [19]. Eine optimierte Elektrodenstruktur gewährleistet die elektronische und ionische Anbindung der katalytisch aktiven Zentren sowie eine hohe Porosität für den An- und Abtransport der Reaktanten und Produkte [20]. Folglich stand die Untersuchung der Elektrodenstruktur in Bezug auf den Einfluss verschiedener Herstellungsverfahren, Feuchte und Kaltstartbelastungen mittels elektronenmikroskopischer Verfahren im Mittelpunkt dieser Arbeit.

2.1 Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle

Das Funktionsprinzip des Energiewandlers Brennstoffzelle ist relativ einfach. Die in den kontinuierlich zugeführten Brennstoffen enthaltene chemische Energie wird durch elektrochemische Reaktionen an geeigneten Katalysatoren direkt in elektrische Energie umgewandelt. Im Falle der PEM-Brennstoffzelle handelt es sich bei den Brennstoffen um Wasserstoff und Sauerstoff, als Katalysator wird standardmäßig rußgeträgertes Platin eingesetzt. Anhand von Abbildung 2.1 soll die Funktionsweise einer PEM-Brennstoffzelle erklärt werden.

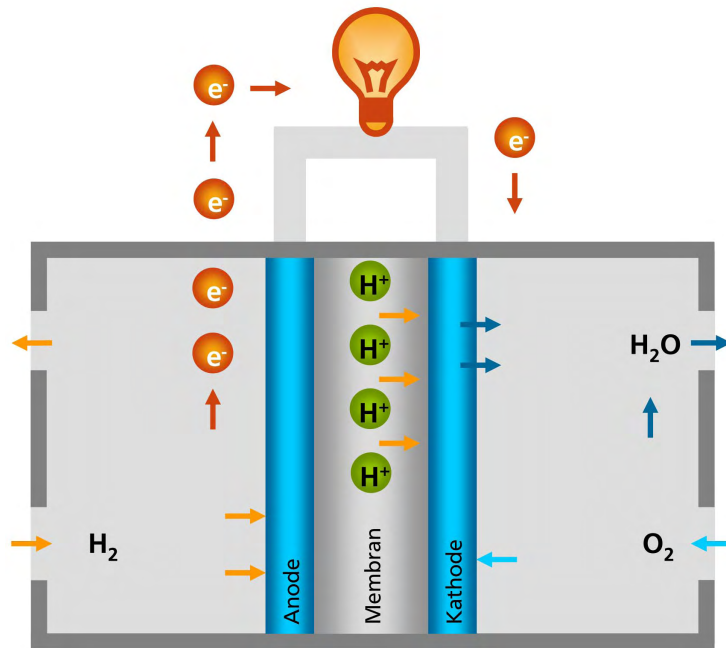


Abbildung 2.1: Funktionsprinzip der PEM-Brennstoffzelle.

Das Kernstück der PEM-Brennstoffzelle besteht aus einer protonenleitenden Polymerelektrolytmembran, die auf beiden Seiten mit dem Katalysator als Elektroden beschichtet ist. Diese Einheit aus Polymerelektrolytmembran und Katalysatorschicht wird als Membran-Elektroden-Einheit oder kurz MEA (*membrane electrode assembly*) bezeichnet. An der Anodenseite der PEM-Brennstoffzelle wird Wasserstoff unter Bildung von H^+ und der Freisetzung von Elektronen oxidiert (Gleichung 2.1). Bei dieser Reaktion wird Energie freigesetzt. Die Elektronen werden über einen externen Kreislauf zur Kathode geleitet und leisten dabei elektrische Arbeit an einem Verbraucher. Die H^+ -Ionen (Protonen) diffundieren durch die protonenleitende Polymerelektrolytmembran zur Kathodenseite. Dort reagieren sie mit den Elektronen und Sauerstoff zu Wasser (Gleichung 2.2).



Der auf den beiden Elektrodenseiten eingesetzte Platinkatalysator liegt als rußgetragerte Nanopartikel vor. Die Platinnanopartikel besitzen hierbei idealerweise einen

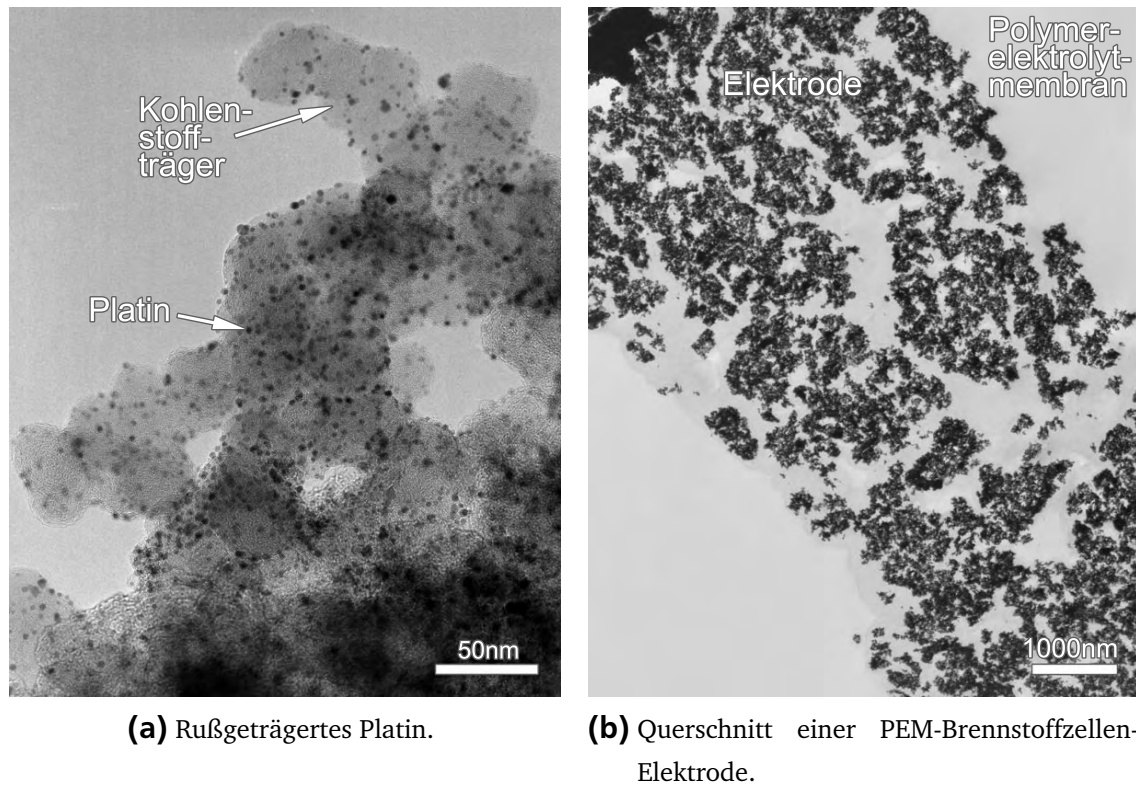


Abbildung 2.2: TEM-Aufnahmen des rußgetragerten Platins und eines Elektrodenquerschnitts.

Durchmesser von ca. 3-5 nm, um eine möglichst große aktive Oberfläche für die katalytische Reaktion zur Verfügung zu stellen [21–23]. Neben der katalytischen Aktivität besteht eine weitere Anforderung an den Katalysator darin, eine möglichst gute elektronische Leitfähigkeit zu besitzen. Dies ist im Fall von Platin mit einer elektrischen Leitfähigkeit von $\sigma \approx 9,44 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$ [24] gegeben. In Abbildung 2.2a ist eine Transmissionselektronenmikroskopie- (TEM) Aufnahme eines rußgetragerten Platinkatalysators dargestellt. Die schwarzen Bereiche entsprechen den Platinnanopartikeln, die mittels nasschemischer Verfahren auf dem Kohlenstoffträger (grau) synthetisiert werden. Der Einsatz des Kohlenstoffträgers trägt hierbei nicht nur zur elektronischen Leitfähigkeit der Elektrode bei ($\sigma \approx 1,276 \cdot 10^5 \text{ S m}^{-1}$) [24], sondern verhindert auch ein Sintern der Platinnanopartikel, was zu einem Verlust an aktiver Oberfläche und somit auch zu einem Leistungsverlust führen würde. Für den Einsatz in der Brennstoffzelle werden die Katalysatorpartikel zusammen mit einem Polymerelektrolyt - in den meisten Fällen Nafion® 117 - zu einer Elektrode verarbeitet. Eine TEM-Aufnahme eines Elektrodenquerschnitts mit angrenzender Polymerelektrolytmembran ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

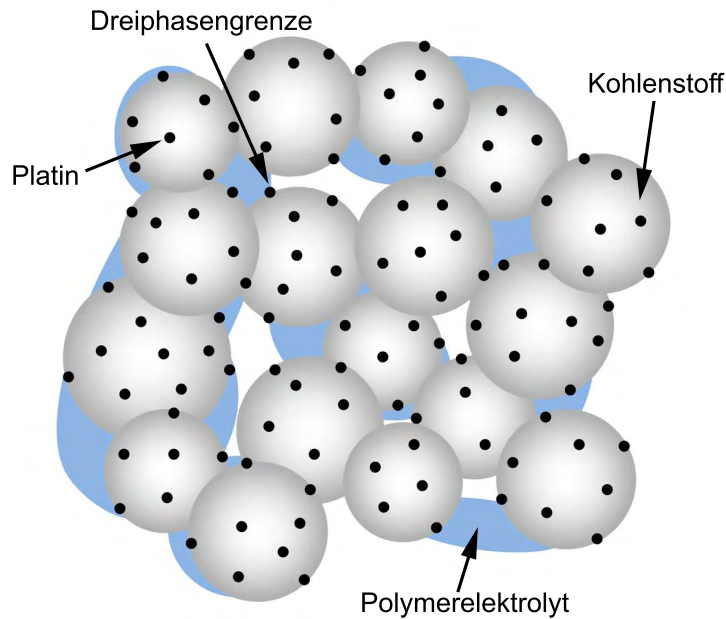


Abbildung 2.3: Dreiphasengrenze in der PEM-Brennstoffzelle.

Bei Betrachtung der TEM-Abbildungen ist auffällig, dass die einzelnen mit Platin dekorierten Kohlenstoffträgerpartikel eine poröse Elektrodenstruktur bilden. Diese begünstigt die Leistung der Brennstoffzelle, da die elektrochemische Reaktion nur an der sogenannten Dreiphasengrenze (TPB - *triple phase boundary*) optimal ablaufen kann [25] und diese bei erhöhter Porosität vergrößert wird. Als Dreiphasengrenze wird der Bereich bezeichnet, in dem der rußgetragene Platinkatalysator, der Polymerelektrolyt und das jeweilige Brenngas aufeinandertreffen. In diesem Bereich wird ausreichend Brenngas angeliefert, außerdem können sowohl die Elektronen durch Platin und Kohlenstoff als auch die Protonen durch den Polymerelektrolyten abtransportiert werden. Ein Schema der Dreiphasengrenze ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Der Vorgang der Protonenleitung in Polymeren wird im nächsten Kapitel ausführlicher erklärt, da diese eng mit dem Wassermanagement in der Brennstoffzelle verbunden ist.

2.2 Protonenleitung und Wassermanagement

Die Protonenleitung in Polymeren folgt im allgemeinen den gleichen Prinzipien wie die Protonenleitung in Kristallen. Dieser Prozess wird in diversen Lehrbüchern zum Thema Brennstoffzelle [26, 27] beschrieben. Detailliertere Untersuchungen zum Mechanismus der Protonenleitung in Polymeren wurden beispielsweise von Eikerling [28–31] und Mauritz [32] durchgeführt. Im Allgemeinen wird die Protonenleitung in Polymeren durch einen Hopping-Prozess beschrieben, wie er in Kristallen auftritt. Bei diesem

Hopping-Prozess springen Ionen auf Leerstellen oder Zwischgitterplätze im Kristall oder im Falle von Polymeren an freie ionische Gruppen. Die Protonenleitung ist damit abhängig von der Rate, mit der die Ionen zwischen den einzelnen Plätzen wechseln können. Mit Hilfe des Diffusionskoeffizienten D (Gleichung 2.3)

$$D = D_0 e^{-\Delta G_{act}/(RT)} \quad (2.3)$$

mit

ΔG_{act} = Aktivierungsenergie, die für den Hopping-Prozess benötigt wird in J

D_0 = Konstante, die die Häufigkeit eines Hopping-Versuchs ausdrückt in $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

R = allgemeine Gaskonstante ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T = Temperatur in K

und dem unten beschriebenen allgemeinen Ausdruck für die Leitfähigkeit σ von Ionen (Gleichung 2.4)

$$\sigma = \frac{c(z_i F)^2 D}{RT} \quad (2.4)$$

mit

z_i = Ladungszahl des Ions

c = Ladungsträgerdichte in cm^{-3}

F = Faraday-Konstante ($96485,34 \text{ C mol}^{-1}$)

kann die Leitfähigkeit σ_{pol} eines protonenleitenden Polymers hergeleitet werden:

$$\sigma_{pol} = \frac{A_{PEM} e^{-E_a/k_b T}}{T} \quad (2.5)$$

mit

A_{PEM} = präexponentieller Faktor

E_a = Aktivierungsenergie ($E_a = \Delta G_{act}/F$)

k_B = Boltzmann-Konstante ($1,3806 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$).

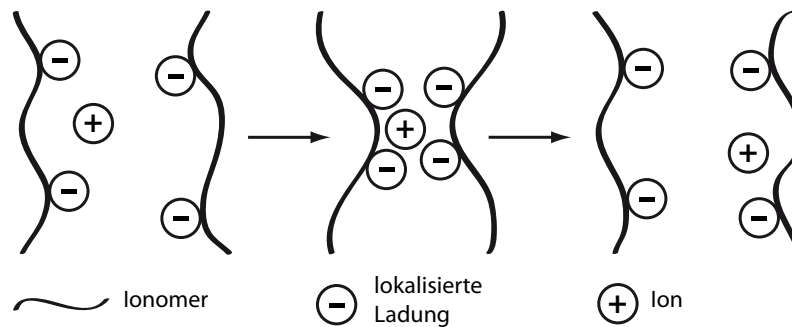


Abbildung 2.4: Physikalischer Transfer der Ionen durch das Ionomer.

Die Anforderungen, die an ein protonenleitendes Polymer für den Einsatz in der Brennstoffzelle gestellt werden, umfassen sowohl das Vorhandensein von lokalisierten Ladungen und freiem Porenvolumen, als auch eine hohe mechanische Stabilität. Hierbei ist zu beachten, dass die festen Ladungen entgegengesetzt zum zu transportierenden Ion geladen sein sollten. Aufgrund ihrer ionenleitenden Funktion werden ionenleitende Polymere auch als Ionomer bezeichnet. Das freie Porenvolumen innerhalb der Ionomere ermöglicht einen physikalischen Transfer der Ionen durch den Polymerelektrolyten. Dieser physikalische Transfer wird durch kleine Schwingungen im Polymer ermöglicht und wird bei höherem freiem Volumen verstärkt. In Abbildung 2.4 ist der Mechanismus des physikalischen Transfers schematisch dargestellt. Die Protonen befinden sich in der Nähe der lokalisierten Ladungen des Ionomers. Durch Schwingungen innerhalb des Polymers nähern sich verschiedene Polymerketten mit lokalisierten Ladungen einander an, so dass ein Ladungstransfer zwischen den einzelnen Polymerketten ermöglicht wird. Aufgrund des physikalischen Transports erreichen Polymere eine im Vergleich zu Festkörperleitern, wie z. B. Keramiken, hohe Protonenleitfähigkeit.

Das in den meisten Studien zur PEM-Brennstoffzelle eingesetzte Nafion[®] vereint eine hohe Protonenleitfähigkeit mit einer sehr guten mechanischen Stabilität [33]. Beides lässt sich über die Struktur des Nafions[®] (Abbildung 2.5) erklären. Das Rückgrat des Nafions[®] besteht aus einer hydrophoben Polytetrafluorethylen- (PTFE) Kette, die eine hohe mechanische Stabilität gewährleistet. Die sulfonsäurehaltigen, hydrophilen Seitenketten übernehmen die Aufgabe der Protonenleitung. Nafion[®] gehört zur Gruppe der perfluorierten Polysulfonsäuren.

Die Anordnung der einzelnen Polymerketten zueinander sowie der Mechanismus des Protonentransports innerhalb des Polymers ist Gegenstand diverser Publikationen. Gierke *et al.* [34] und Gebel *et al.* [35] beispielsweise propagieren eine sphärische invertierte Mizellenbildung von Wasserclustern. Ein Schichtsystem des PTFE-Rückgrats und der

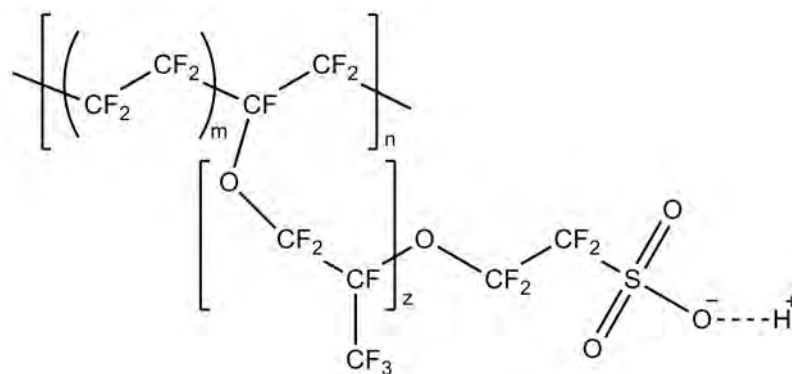


Abbildung 2.5: Strukturformel des Nafion®.

sulfonsäurehaltigen Seitenketten wird von Haubold [36] und Krivandin [37] vorgeschlagen, Kreuer [38] und Kim [39] hingegen beschreiben die Ordnung der Polymerketten als Netzwerk von Kanälen. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit liefern Rollet [40] und Rubatat [41] mit einer Anordnung als Polymerbündel. In den letzten Jahren hat sich das Modell der invertierten Mizellen weitgehend durchgesetzt (Abbildung 2.6a). Die einzelnen Nafion®-Polymerketten ordnen sich hierbei aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften mizellenartig an. Der geringe Anteil an Wasser im Nafion® führt zu einer invertierten Mizellenbildung. Dies bedeutet, dass entgegen der normalen Mizellenbildung, wie sie beispielsweise für die Aufnahme von fettlöslichen Vitaminen in den menschlichen Körper benötigt wird [42,43], der hydrophobe Kopf des Polymers nach außen und der hydrophile Schwanz des Polymers nach innen gerichtet ist (Abbildung 2.6a). Nach Schmidt-Rohr *et al.* [44] werden jedoch keine sphärischen, sondern säulenartige Mizellen gebildet, die einen Wassertransport innerhalb der Mizellenzentren ermöglichen. Schmidt-Rohr *et al.* berechneten Röntgenkleinwinkelstreuungskurven (SAXS - small angle X-ray spectroscopy) für die verschiedenen vorher vorgestellten Modelle mit Hilfe einer numerischen Fouriertransformation [45] und verglichen diese mit den experimentellen Daten anderer Publikationen. Es zeigte sich, dass unter Verwendung des Modells hexagonal angeordneter invertierter Mizellen (Abbildung 2.6) alle Charakteristika der experimentellen SAXS-Kurven angepasst werden konnten. Weiter konnte gezeigt werden, dass die Wasserkanäle in den invertierten Mizellen einen mittleren Durchmesser von 2,4 nm besitzen und dass ein Anteil von 5-20 % des Nafions® als Kristallite vorliegen.

In früheren Arbeiten von Moore *et al.* [46] und Gebel *et al.* [47] wurde der Einfluss der Kristallinität der Nafion®-Membranen auf die mechanische Stabilität eben dieser untersucht. Moore *et al.* [46] zeigten, dass Nafion®-Membranen, die wie vom Hersteller geliefert verwendet wurden, und gegossenen Nafion®-Membranen, eine ähnliche

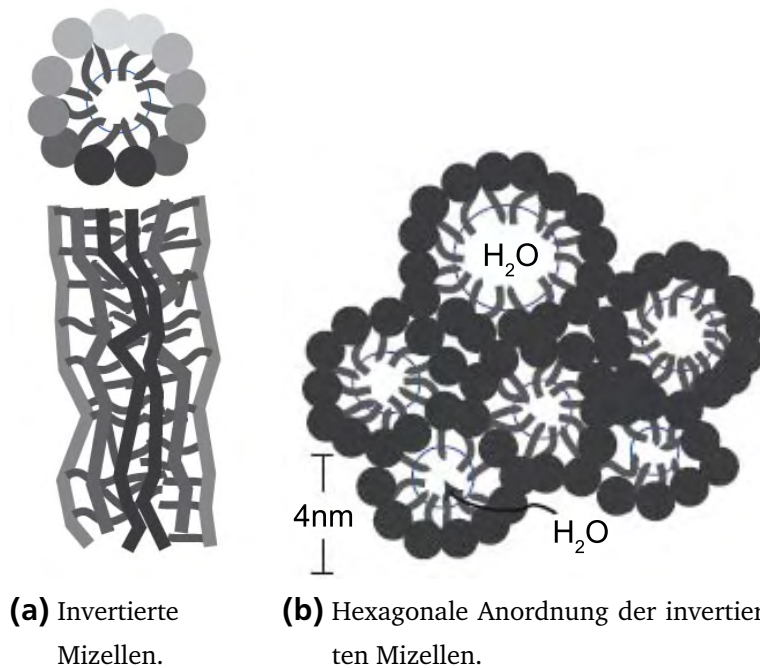


Abbildung 2.6: Mizellenartige Anordnung einzelner Nafion[®]-Ketten (2.6a) und hexagonale Anordnung mehrerer Nafion[®]-Mizellen zueinander (2.6b) aus [44].

Morphologie, mechanische Stabilität und Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln unter 200 °C aufweisen. Bei gegossenen Nafion[®]-Membranen handelt es sich um Nafion[®]-Membranen, die zunächst in einem Gemisch aus Wasser, Ethanol und einem Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt aufgelöst werden. Das Wasser-Ethanol-Gemisch wird bei Temperaturen leicht über 100 °C verdampft, um anschließend das restliche Lösungsmittel bei Temperaturen über dem Siedepunkt des entsprechenden Lösungsmittels zu verdampfen und somit eine neue Nafion[®]-Membran zu formen. Wird aus dem Gemisch aus Wasser, Ethanol und Lösungsmittel jedoch zuerst das Wasser und das Ethanol verdampft und im Anschluss daran bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ($T \approx 80\text{ °C}$) das restliche Lösungsmittel sehr langsam entfernt, entsteht ein Film, der in polaren Lösungen bereits bei Raumtemperatur löslich ist und eine sehr spröde Beschaffenheit besitzt. Diese Nafion[®]-Membranen werden umgeformte Nafion[®]-Membranen genannt. Sowohl Moore *et al.* [46] als auch Gebel *et al.* [47] konnten mit Hilfe der SAXS zeigen, dass bei den umgeformten Nafion[®]-Membranen die Kristallinität stark abgenommen hat und somit der Anteil an Kristallinität in der Nafion[®]-Membran als wichtige Einflussgröße auf die mechanische Stabilität der Nafion[®]-Membran bestimmt werden kann.

Neben dem bereits beschriebenen physikalischen Transport ermöglichen die Wasserkanäle im Nafion[®] einen weiteren Transportmechanismus - den sogenannten *vehicle mechanism*. Die Protonen nutzen die Wassermoleküle, die durch die Wasserkanäle dif-

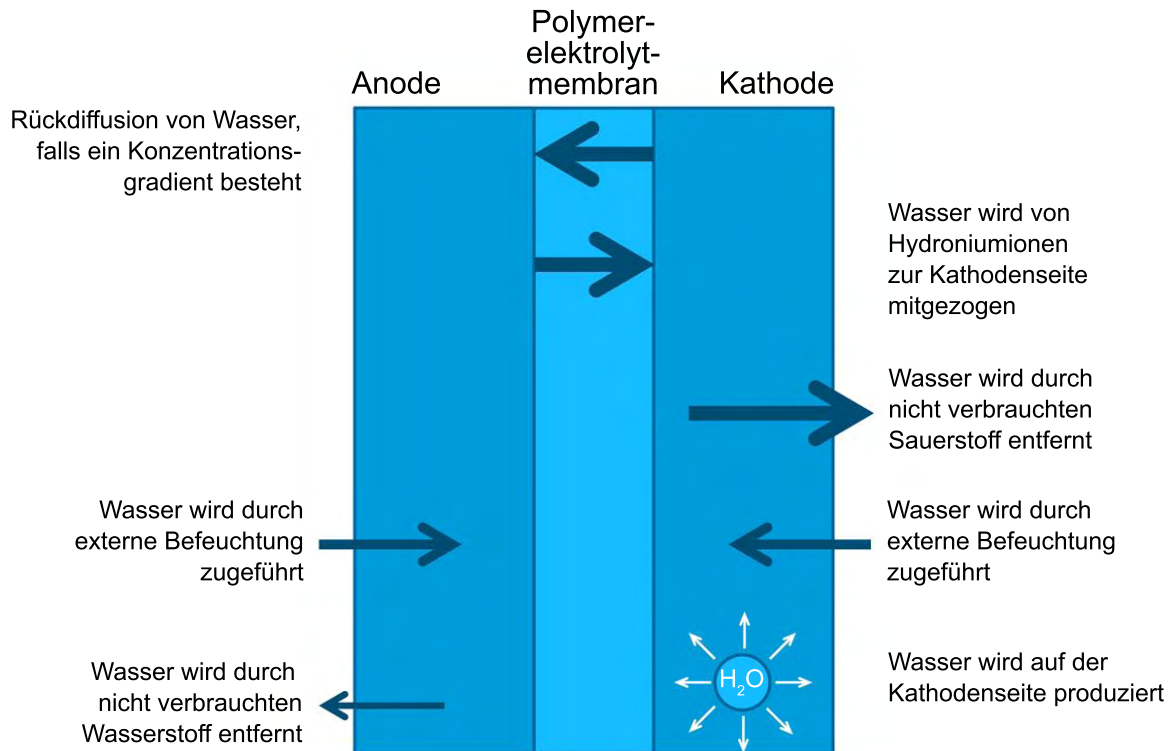


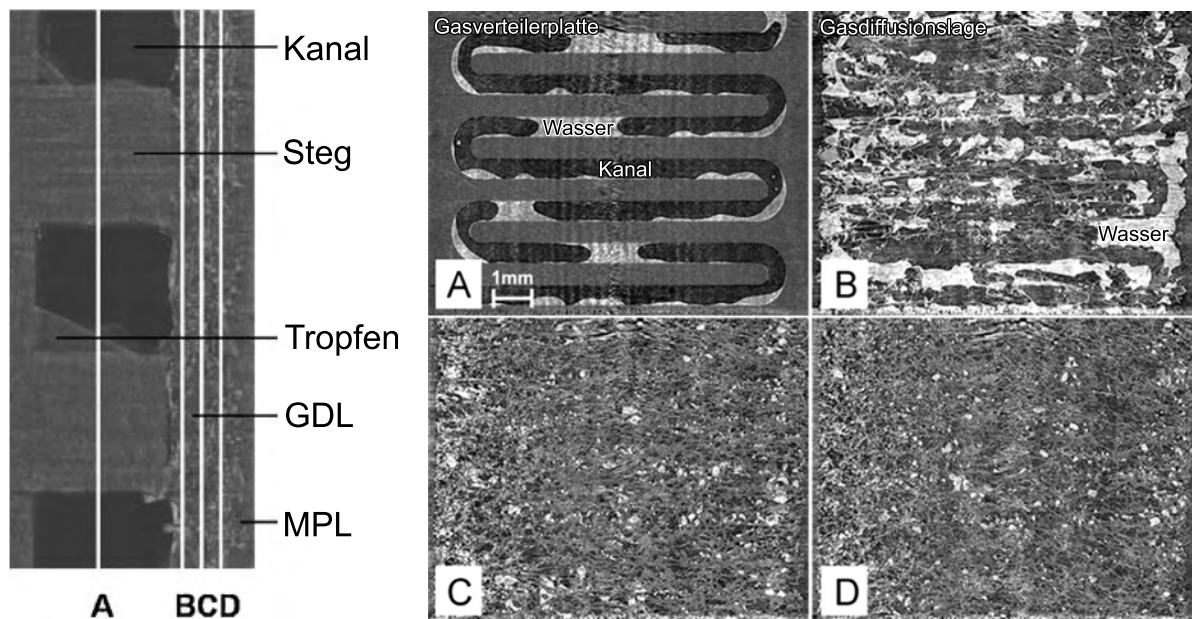
Abbildung 2.7: Bewegungen des Wassers in der PEM-Brennstoffzelle.

fundieren, als Fortbewegungsmittel (*vehicle*). Bei einer ausreichenden Befeuchtung des Nafions[®] können die Protonen Hydroniumionen (H_3O^+) bilden und sich von der Sulfonsäuregruppe des Ionomers lösen. Zusätzlich verstärkt der hydrophobe Teil des Ionomers, der die Außenwände der Wasserkanäle bildet und die Wassermoleküle abstößt, den Wassertransport. Diese Art des Protonentransports ist verantwortlich für die hohe Protonenleitfähigkeit des Nafions[®]. Um die gute Protonenleitfähigkeit des Nafions[®] zu gewährleisten, muss das Ionomer permanent befeuchtet werden. Zu diesem Zweck werden sowohl das Anoden- als auch das Kathodengas im Betrieb extern befeuchtet. Nafion[®] kann eine relativ große Menge Wasser innerhalb seiner Wasserkanäle speichern und dadurch bis zu 50 % quellen [48]. Der Wassergehalt kann zwischen nahezu 0 für vollkommen trockene Nafion[®]-Membranen und 22 für vollständig befeuchtete Nafion[®]-Membranen unter bestimmten Bedingungen variieren, wie Zawodzinski *et al.* [49] zeigen.

Ein optimales Wassermanagement der Brennstoffzelle bedeutet jedoch nicht, das Ionomer maximal zu befeuchten, da so die Porenkanäle der Elektroden geflutet werden und die Brenngase nicht mehr zum Katalysator gelangen können. Die Komplexität des Wassermanagements aufgrund der verschiedenen Möglichkeiten der Wasserzuführung und des Wassertransports ist schematisch in Abbildung 2.7 dargestellt.

Obwohl nach Gleichung 2.2 auf der Kathodenseite Wasser gebildet wird, müssen die beiden Elektrodenseiten extern befeuchtet werden. Dies ist nötig, da bei Gasemperaturen von über 60 °C, wie sie in der Brennstoffzelle üblich sind, ein Teil des auf beiden Elektrodenseiten vorhandenen Wassers durch nicht verbrauchte Brenngase wieder aus der Brennstoffzelle ausgetragen wird. Untersuchungen von Zawodzinski *et al.* [49–51] und Springer *et al.* [52] zeigten, dass während des Brennstoffzellenbetriebs jedes Proton 1 - 2,5 Wassermoleküle mit sich zur Kathode zieht, je nach Stromdichte. Dieser Effekt wird elektro-osmotischer Zug genannt und steht in enger Verbindung mit dem bereits beschriebenen *vehicle mechanism*. Bei höheren Stromdichten besteht das Problem, dass die Anodenseite durch den elektro-osmotischen Zug der Wassermoleküle hin zur Kathode austrocknen kann, obwohl die Kathode sehr gut befeuchtet ist. Aufgrund des so entstehenden Konzentrationsgradienten zwischen Anoden- und Kathodenseite diffundieren Wassermoleküle wieder zurück zur Anodenseite. Zusätzlich zu den Befeuchtungsunterschieden zwischen Anoden- und Kathodenseite ist auch die Befeuchtung innerhalb einer Elektrode sehr unterschiedlich, wie in diversen Publikationen, z. B. von Manke *et al.* [53], Hartnig *et al.* [54], Litster *et al.* [55] and Ye *et al.* [56] berichtet wird. Vor allem in der Arbeit von Krüger *et al.* [57] wird ersichtlich, wie unterschiedlich die Wasserverteilung während des Betriebs der Brennstoffzelle auf den Oberflächen der Elektroden ist. In Abbildung 2.8 ist eine Rekonstruktion eines Synchrotron-Röntgentomogramms dargestellt, die die Wasserverteilung in der Gasverteilerplatte und innerhalb der Gasdiffusionsschicht (GDL - *gas diffusion layer*) bei verschiedenen Positionen aufzeigt.

In Abbildung 2.8a ist ein Tomogrammquerschnitt der Brennstoffzelle mit Gasverteilerplatte, GDL und mikroporöser Schicht (MPL - *microporous layer*) der Kathodenseite einer PEM-Brennstoffzelle während des Betriebs dargestellt, in dem die Positionen der in Abbildung 2.8b dargestellten Tomogramme markiert sind. Anhand der Tomogramme konnten Krüger *et al.* [57] zeigen, dass die Wasserverteilung innerhalb der GDL und damit auch auf den Elektroden sehr inhomogen ist. In den Kanälen der Gasverteilerplatten sammeln sich Wasseragglomerate. Bei Betrachtung des GDL-Schnittes, der nah an der Gasverteilerplatte durchgeführt wurde, fällt auf, dass sich Wasseragglomerate unter den Rippen der Gasverteilerplatte und nicht etwa unter den Kanälen bilden. Das Wasser diffundiert von der Elektrode weg durch die GDL zur Gasverteilerplatte. Dort wird ein Teil des Wassers von dem durchströmenden Kathodengas entfernt. Der Anteil des Wassers, der sich unterhalb der Stege befindet, wird jedoch vom Gasstrom nicht erfasst und somit auch nicht entfernt. Diese Tatsache verursacht einen Rückstau innerhalb der GDL, so dass



- (a)** Skizze zur Anzeige der Schnittpositionen innerhalb der Brennstoffzelle.
- (b)** Synchrotron-Röntgentomogramme innerhalb der Brennstoffzelle. Schnitt A befindet sich in der Gasverteilerplatte, die Schnitte B,C und D befinden sich an verschiedenen Positionen in der GDL.

Abbildung 2.8: Synchrotron-Röntgentomogramme zur Bestimmung der Verteilung des Wassers in der Gasverteilerplatte und der GDL [57].

eine Wasseragglomeration an der Position der Stege auch noch in Schnitt D zu erkennen ist, obwohl sich dieser an der Grenzfläche zur MPL befindet.

2.3 Aufbau der Brennstoffzelle

Um die Gaszufuhr, die Gasverteilung, die Spannungs- und Stromabnahme sowie die Trennung der beiden Brenngase voneinander zu gewährleisten, wird die MEA in eine Umgebung eingebaut, die all diese Aufgaben bewältigt. Der Aufbau einer Brennstoffzelle, bestehend aus Gasverteilerplatten, Dichtungen, GDL - eventuell mit MPL - und der MEA ist in Abbildung 2.9 dargestellt.

Durch die Gasverteilerplatten werden die Brenngase in das Brennstoffzellensystem eingeführt und relativ gleichmäßig über die Elektrodenoberfläche verteilt. Darüber hinaus beinhalten sie die Anschlüsse für die Spannungs- und Stromabnahme, das Thermoelement sowie die zugehörigen Heizpatronen. Die Anforderungen an das Material der Gasverteilerplatten beinhalten somit sowohl eine gute elektronische als auch eine gute thermische Leitfähigkeit. Zusätzlich sollte die Stabilität gegenüber Säuren und hohen Potentialen gegeben sein. Materialien, die sich im Einsatz in der PEM-Brennstoffzelle bewährt haben, sind Graphit und mit Gold beschichteter Edelstahl, wobei bei letzterem die Beschichtung aufgrund der sauren Umgebung und der hohen Potentiale in regelmäßigen Abständen erneuert werden muss.

Im Anschluss an die Gasverteilerplatten wird eine Dichtung, bestehend aus PTFE oder Glasfasern in einer Silikonmatrix, eingefügt, die die Gasdichtigkeit der Brennstoffzelle gewährleisten soll.

Um eine gleichmäßigere Verteilung der Brenngase auf der Elektrodenoberfläche zu ermöglichen, wird zwischen MEA und Gasverteilerplatte eine Gasdiffusionslage eingesetzt. Die zweite wichtige Aufgabe der GDL besteht darin, die Elektronenleitung zwischen Elektrode und Gasverteilerplatte zu gewährleisten. Der Abtransport des Reaktionswassers von der Elektrode hin zur Gasverteilerplatte stellt die dritte Aufgabe der GDL dar. Somit werden folgende Anforderungen an die Struktur und das Material der GDL gestellt: Hohe Elektronenleitfähigkeit, hohe Gaspermeabilität, poröse Struktur aus hydrophoben Materialien für einen guten Wassertransport, gute mechanische Eigenschaften sowie chemische Stabilität. Diese Anforderungen werden von hydrophobisierten Kohlenstofffasern (häufig mit PTFE hydrophobisiert), die mittels verschiedener Methoden zu einem porösen Papier, Gewebe oder Vlies verarbeitet wurden, sehr gut erfüllt.

Zur Verbesserung des elektronischen und strukturellen Kontakts zwischen Elektrode und GDL wird letztere häufig mit einer MPL mit einer Schichtdicke von 20 - 50 μm

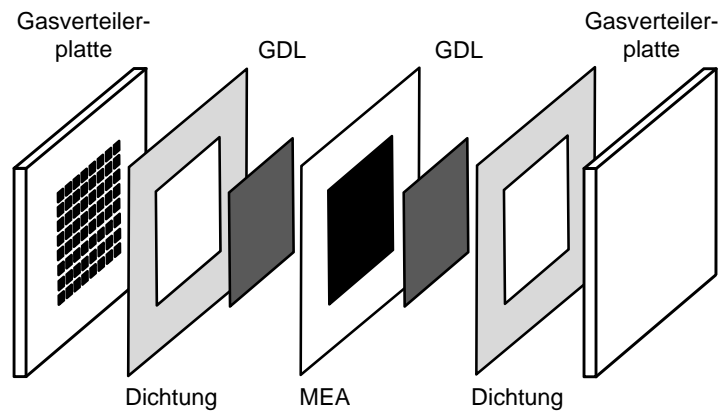


Abbildung 2.9: Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle.

versehen. Diese ermöglicht einen Übergang zwischen der makroporösen GDL (Porendurchmesser zwischen 10 - 30 μm) und der mikroporösen Elektrode (Porendurchmesser idealerweise zwischen 10-100 nm). Als MPL wird für gewöhnlich Graphit mit Partikeln im Submikrometer-Bereich verwendet, der mit einem Polymerbindemittel - meist PTFE - versetzt wird.

2.4 Charakterisierung der Membran-Elektroden-Einheiten

In der Vergangenheit beschäftigten sich viele Arbeiten mit der Verbesserung der verwendeten Katalysatorsysteme. So wurden beispielsweise Untersuchungen zu bimetallic Katalysatorsystemen durchgeführt, durch die eine Vergiftung des Katalysators verhindert wird oder zumindest vermindert werden sollte. Neben dem klassischen Beispiel des PtRu-Katalysators, der eine Verminderung der Kohlenmonoxidvergiftung des Katalysators durch den bifunktionellen Mechanismus [58] auf der Anodenseite bewirkt, wurden beispielsweise W, Mo und Sn als Legierungselemente hinzugefügt, die mittels elektronischem und Ensemble-Effekt der Vergiftung durch CO entgegenwirken sollen [59–62]. Auf der Kathodenseite wurden PtCo und PtNi eingesetzt, um eine verbesserte Beständigkeit gegenüber der Degradation der Elektroden durch Lastwechsel und eine verbesserte Sauerstoffreduktion zu erreichen [63–65]. Auch die Membran war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, wobei hauptsächlich an deren Temperaturbeständigkeit und Methanoldurchlässigkeit für die Direktmethanolbrennstoffzellen gearbeitet wurde [66, 67]. Eine Verbesserung der Temperaturbeständigkeit ermöglicht wiederum eine Verminderung der Kohlenmonoxidvergiftung, da CO bei Temperaturen von $T > 130^\circ\text{C}$ leicht von der Platinoberfläche desorbiert [27].

Die Optimierung der Elektrodenstruktur stand nur selten im Mittelpunkt der Untersuchungen, vor allem auch deshalb, weil eine detaillierte und zerstörungsfreie Charakterisierung kompletter MEAs nicht möglich ist. Einige wenige Untersuchungen der Elektrodenstruktur sind aus der Literatur bekannt [68–70]. Diese stützen sich allerdings vorrangig auf Abbildungsmethoden wie Rasterelektronenmikroskopie (REM) und TEM, die ausschließlich im Ultrahochvakuum (UHV) durchgeführt werden können.

Gerade durch die unzureichende Kenntnis dieser Einflussgröße gestaltet sich die Optimierung der Struktur von Membran-Elektroden-Einheiten in Hinblick auf reale Betriebsbedingungen als schwierig. Sind die entsprechenden Parameter identifiziert, die zu einer besseren Effizienz der MEAs sowie zu einer geringeren Degradation beitragen, kann der Elektroden-Herstellungsprozess entsprechend angepasst werden.

2.5 Environmental Rasterelektronenmikroskopie

Das Environmental Rasterelektronenmikroskop (ESEM - *environmental scanning electron microscope*) stellt eine interessante Weiterentwicklung des Rasterelektronenmikroskops dar. Ein erster Vorgänger des ESEMs wurde 1975 von Robinson [71] der Öffentlichkeit präsentiert. Optimierungen am eingesetzten Blendensystem [72], welches eine Entkopplung der Probenkammer vom Vakuumsystem der Elektronenkanone ermöglicht, lieferten die Grundlage für eine kommerzielle Weiterentwicklung des Gerätes. Mit der Entwicklung eines gasartigen Sekundärelektronen-Detektors (GSED - *gaseous secondary electron detector*) [73] konnte die kommerzielle Vermarktung endgültig eingeleitet werden, so dass 1988 das erste kommerzielle ESEM der Firma ElectroScan (FEI) auf dem Markt erhältlich war. Durch die Entkopplung der Probenkammer vom restlichen Vakuumsystem ist es hierbei gelungen, die Notwendigkeit von UHV-Bedingungen zu umgehen. Dies ermöglicht es nicht nur, unter moderaten Drücken (theoretisch bis zu 40 mbar) zu arbeiten, sondern auch verschiedene Nutzgase, wie z. B. Wasserdampf, einzuleiten. Unter Verwendung eines Peltier-Kühltisches können weiterhin verschiedene Temperaturen und damit auch relative Feuchten in der Probenkammer eingestellt werden.

Abbildung 2.10 zeigt die Unterschiede im Aufbau zwischen REM und ESEM auf. Im Falle des Rasterelektronenmikroskops (Abbildung 2.10a) genügen eine Vorpumpe und eine Ionengeretterpumpe, um das gesamte Volumen zwischen Elektronenkanone und Probenkammer auf 10^{-6} bis 10^{-7} mbar abzupumpen. Das Pumpen- und Blendensystem beim ESEM stellt sich als wesentlich aufwändiger dar (Abbildung 2.10b). Die Kombination aus drei Vorpumpen, zwei Differentialpumpen, einer Ionengeretterpumpe vor der Elektronenkanonenkammer sowie einem komplizierten System aus Druckminderungsblenden

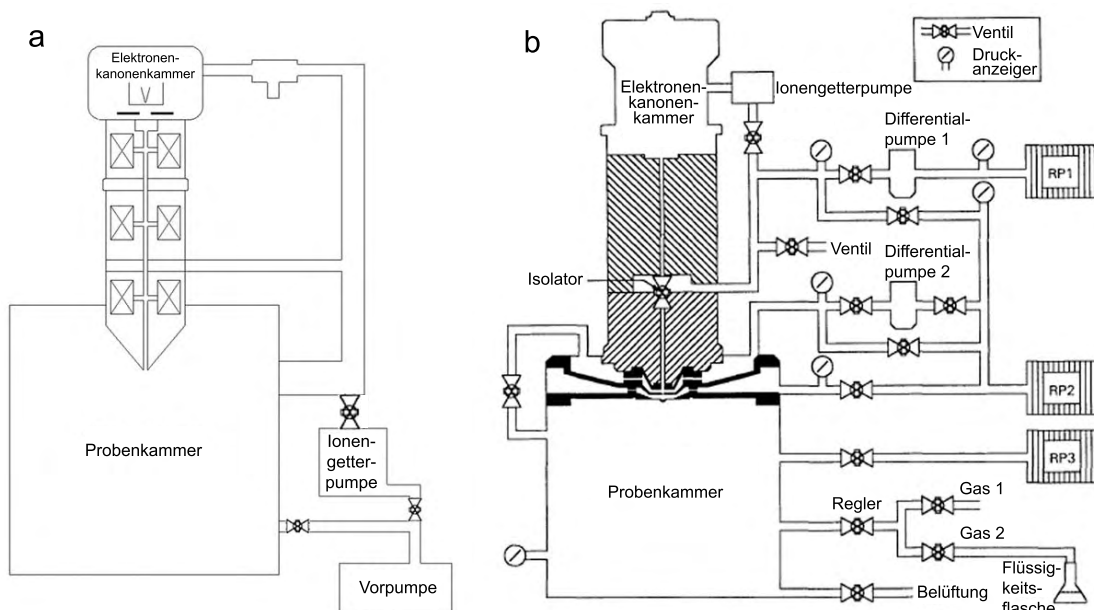


Abbildung 2.10: Skizzenhafter Aufbau von a) REM und b) ESEM nach [6].

(PLA - *pressure limiting apertures*) ermöglicht Druckunterschiede von 10^{-7} mbar an der Elektronenkanone zu theoretisch möglichen Werten von 40 mbar in der Probenkammer.

Die hohen Drücke in der Probenkammer erfordern das Ersetzen des Sekundärelektronen-Detektors durch einen GSED, der sich die Ionisation der Gasatome in der Probenkammer zu Nutze macht. Das Funktionsprinzip des GSED ist in Abbildung 2.11 dargestellt. Gasatome in der Probenkammer widersprechen dem Grundgedanken der Elektronenmikroskopie. Im besonderen Fall des ESEMs können diese Gasatome jedoch zur Detektion genutzt werden. Durch den einfallenden Elektronenstrahl werden Sekundär- und Rückstreuelektronen in der Probe erzeugt. Besonders die Sekundärelektronen besitzen aufgrund ihrer niedrigen Energien einen hohen Wirkungsquerschnitt und kollidieren mit einer großen Wahrscheinlichkeit mit den Gasatomen in der Probenkammer. Diese werden ionisiert, so dass ein weiteres Elektron erzeugt wird und eine kaskadenartige Verstärkung des Elektronensignals stattfindet. Alle Elektronen werden zum positiv geladenen Detektor hin beschleunigt. Die positiven Ionen, die bei der Kollision zwischen Elektron und Gasatom entstehen, wandern zur Probenoberfläche und können negative Aufladungserscheinungen durch den primären Elektronenstrahl ausgleichen. Dies bedeutet, dass neben der Möglichkeit Gase in die Probenkammer einzuleiten, um beispielsweise Feuchteversuche durchzuführen, auch nicht leitende Proben, wie z. B. protonenleitende Membranen für PEMFCs, ohne vorheriges Beschichten mit Kohlenstoff oder sonstigen elektronenleitenden Schichten untersucht werden können.

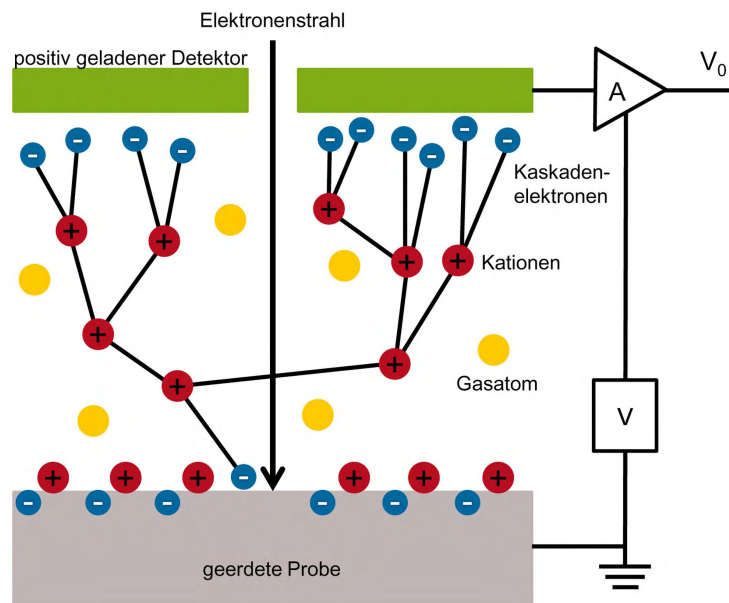


Abbildung 2.11: Funktionsprinzip des gasartigen Sekundärelektronendetektors nach [7].

Die Verwendung eines ESEMs zur Bearbeitung brennstoffzellenrelevanter Problematiken ist noch weitgehend unbekannt; es existieren jedoch einige wenige Arbeiten, in denen das ESEM bereits verwendet wird. So beschrieben Yu *et al.* [74] 2005 erstmalig die Nutzung eines ESEMs zur Charakterisierung von MEAs für Niedertemperatur-Brennstoffzellen. In Gegenwart von Wasser in der Probenkammer ließen sich die hydrophoben bzw. hydrophilen Eigenschaften verschiedener MEA-Bereiche detailliert abbilden. Kontaktwinkelmessungen einzelner Wassertropfen ergaben eine wesentlich inhomogenere Verteilung der Hydrophobizität in einer degradierten MEA nach Einsatz im Vergleich zu einer frischen MEA. In einer weiteren Veröffentlichung von Yu *et al.* [75] aus dem Jahr 2006 werden Kontaktwinkelmessungen im ESEM an vier MEAs mit unterschiedlichen Porositäten und Porendurchmessern vor und nach Betrieb durchgeführt. Über Mikro-Kontaktwinkelmessungen können so präzise Aussagen über hydrophile und hydrophobe Bereiche der Elektroden-schicht getroffen werden. Alink *et al.* [76] zeigten 2008, dass in-situ ESEM und ex-situ Untersuchungen zum Kaltstartverhalten von Brennstoffzellenstacks vergleichbare Ergebnisse liefern. PEM-Brennstoffzellenstacks wurden zu diesem Zweck im trockenen und feuchten Zustand kalt gestartet und anschließend im ESEM auf Schädigung hin untersucht. Zusätzlich wurden aus frischen Stacks Proben für das ESEM entnommen und in-situ Frier-Tau-Zyklen ausgesetzt. Mit dieser Methodik konnten sie eine größere Schädigung der feuchten Stacks im Vergleich zu den trockenen Stacks feststellen.

2.6 Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten

Die Herstellung von MEAs kann über verschiedene Routen erfolgen. Als Standardherstellungsverfahren werden das Airbrush- sowie das DECAL-Verfahren in Forschung und Industrie eingesetzt. Neben diesen Herstellungsverfahren existieren weitere Verfahren, die eine vereinfachte Herstellung, eine verbesserte Porosität, Homogenität und Zugänglichkeit der elektrochemisch aktiven Zentren oder eine Serienproduktion ermöglichen sollen. Taylor *et al.* [77] entwickelten beispielsweise ein Elektrodepositionsverfahren, das in einer erhöhten Platinzugänglichkeit resultiert. Ein Verfahren, das eine Serienproduktion ermöglicht, wurde im Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt von Gültow *et al.* [78, 79] entwickelt. Beim Trockensprühen wird das Katalysatorpulver mit Füllstoffen, z. B. PTFE, in einer Messermühle homogenisiert und anschließend unter Stickstoffstrom durch eine Düse auf die Nafion[®]-Membran gesprüht. Zur endgültigen Verfestigung wird die MEA noch heißgepresst. Anstatt eine Airbrushpistole oder Sprühflaschen zu verwenden, setzen Taylor *et al.* [80] einen Tintenstrahldrucker für die Präparation der Elektroden ein. Hierbei ist es wichtig, die richtige Viskosität der Tinte einzustellen. Taylor *et al.* richten sich hierbei nach der originalen Druckertinte des eingesetzten Druckers. Die Katalysator-tinte wird auf eine GDL aufgebracht. Wenn Anode und Kathode präpariert sind, werden sie mit einer Nafion[®]-Membran heißverpresst. Das sogenannte Ink-Jet Präparationsverfahren ermöglicht eine gleichmäßige Auftragung des Katalysators und eine Serienproduktion von MEAs. Ein weiteres MEA-Herstellungsverfahren stellt die *Layer-by-Layer*- (LbL) Methode dar. Sie wurde ursprünglich von Decher [81] entwickelt. Dabei wird ein Substrat alternierend in unterschiedlich geladene Polyelektrolytlösungen getaucht. Nach jedem Tauchvorgang erfolgt ein Spülschritt, so dass jeweils eine Monolage des entsprechenden Polyelektrolyten auf dem Substrat anhaftet. Durch Dekoration der Polyelektrolyte mit Katalysatornanopartikeln können so Elektroden für PEMFCs hergestellt werden. Diese Vorgehensweise ist sehr zeit- und arbeitsintensiv. Aufbauend auf der Arbeit von Decher entwickelten Izquierdo *et al.* [82] ein gesprühtes LbL-Verfahren. Michel *et al.* [83] adaptierten dieses Verfahren anschließend für die Präparation von MEAs. Anstatt das Substrat abwechselnd in die Polyelektrolytlösungen und entionisiertes Wasser zum Spülen zu tauchen, werden die Polyelektrolytlösungen mittels Sprühflaschen alternierend auf die senkrecht aufgerichtete protonenleitende Membran aufgebracht. Die Spülschritte können ausgelassen werden, da das Abfließen der Katalysator-tinte nach jedem Sprühschritt stark genug ist, um überschüssiges Material zu entfernen. Wolz *et al.* [84] verbesserten die Arbeit von Michel *et al.* noch durch Hinzufügen ei-

nes Heizschrittes. Diese Methode wird *Multilayer-* (ML) Verfahren genannt. Durch das Heizen der Nafion[®]-Membran wird das Abfließen der Katalysatorlösung verhindert und damit der Katalysatorverlust minimiert. Die erreichte Platin-Ausnutzung konnte so von 437,5 mW mg⁻¹ auf 2663 mW mg⁻¹ erhöht werden. In der vorliegenden Arbeit wurden je zwei MEAs mittels Airbrush-, DECAL- und Multilayer-Verfahren hergestellt. Die Herstellungsparameter sowie eine ausführlichere Beschreibung der Methoden werden in Kapitel 3.1 aufgeführt.

2.7 FIB-Tomographie

In den vergangenen Jahren wurden bereits verschiedene Methoden - in den meisten Fällen Elektronenmikroskopie - zur Charakterisierung der Elektrodenstruktur von PEM-Brennstoffzellen eingesetzt. Rolison *et al.* [85] untersuchten beispielsweise die Vorteile von katalytischen Nanoarchitekturen mittels REM und TEM. Hierbei zeigt sich, dass beide Methoden in der Lage sind, die 2D-Struktur der verwendeten Proben darzustellen. Ein 2D-Abbild repräsentiert allerdings nur einen sehr kleinen Volumenanteil der Probe und sollte daher nur unter Berücksichtigung dieser Tatsache interpretiert werden. Die größten Nachteile der Standardelektronenmikroskopie an PEM-Brennstoffzellen liegen jedoch in der Probenpräparation. Beim Brechen von MEAs in flüssigem Stickstoff oder dem Abschneiden von MEA-Stücken mit Hilfe von Skalpell oder Rasierklingen treten Präparationsartefakte auf. Diese zeigen sich z. B. in herausgebrochenen Agglomeraten [68] oder in einem „Verschmieren“ der Elektrode auf der Membran [69]. Eine aus der Biologie adaptierte [86] und von Scheiba *et al.* [87] weiterentwickelte Methode zur Probenpräparation ermöglicht es, die vorher genannten Präparationsartefakte zu minimieren. Hierbei werden dünne Streifen von einer MEA abgeschnitten und anschließend in ein Epoxid-Harz eingebettet, um die Elektrodenstruktur zu stabilisieren. Nach zusätzlichem Trimmen der eingebetteten MEAs werden Dünnschnitte mit einer Dicke zwischen 70 und 500 nm mittels Ultramikrotomie hergestellt. Eine weitere Möglichkeit, Informationen über die Porosität und Porengrößenverteilung der Elektrodenschichten zu erhalten, liegt in der Hg-Porosimetrie. Allerdings können mit keiner dieser Methoden Aussagen über 3D-Eigenschaften, wie die Porengeometrie oder die offene Porosität getroffen werden.

Aus diesem Grund ist es wichtig, eine Methode zu finden, die eine 3D-Charakterisierung der Elektrodenstruktur gewährleisten kann. Im Jahr 2001 wurde von Inkson *et al.* [88] erstmals eine Ionenfeinstrahl- (FIB - *focused ion beam*) Tomographie eines metallischen Nanoverbundwerkstoffes veröffentlicht. Ausgehend hiervon wurde diese Technik wei-

terentwickelt und vielfältig, z. B. in der Biologie [89], der Metallurgie [90], der Medizin [91] und der Li-Ionen-Batterie-Forschung [92], eingesetzt. Das Potential der FIB-Tomographie wurde 2006 eindrucksvoll von Wilson *et al.* [93] mit ihrer Untersuchung der TPB in Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC - *solid oxide fuel cell*) dargestellt. So war es beispielsweise erstmals möglich, die unterschiedlichen Phasenanteile von Nickel, Yttrium-stabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) und Porenvolumen genau zu berechnen. Darüber hinaus ermöglichte die FIB-Tomographie eine Bestimmung der Grenzflächen und Oberflächen der einzelnen Phasenanteile und weiterführend auch eine Bestimmung der Anteile der TPB. Ausgehend von dieser Veröffentlichung wurden weiterführende Untersuchungen zur Konnektivität der TPB [94–96] sowie zum Einfluss der Präparationsparameter auf die Zusammensetzung der Elektroden der SOFC [97] durchgeführt. Erste Untersuchungen zu PEM-Brennstoffzellen wurden Anfang 2010 von Ostadi *et al.* [98] veröffentlicht. In dieser Arbeit wird eine MPL hinsichtlich Porosität und Porengrößenverteilung charakterisiert. Innerhalb eines Jahres folgten nahezu gleichzeitig zwei Veröffentlichungen zur 3D-Struktur der Elektrodenschicht der PEMFC. Ziegler *et al.* [99] konzentrierten sich in ihrer Arbeit auf Porosität und Porengrößenverteilung einer kommerziellen MEA. Im Gegensatz dazu lag das Hauptaugenmerk unserer Untersuchungen [100] auf dem Einfluss der Elektrodenstruktur auf die Leistung der Brennstoffzelle. Im Jahr 2011 wurden zweite weitere Artikel zur FIB-Tomographie von PEMFC Elektrodenschichten veröffentlicht. Thiele *et al.* [101] konzentrierten sich in ihrer Arbeit auf die Optimierung des Rekonstruktionsalgorithmus sowie auf den Transport von Gasen und Wasser in der Elektrodenschicht. Schulenburg *et al.* [102] konzentrierten sich, ausgehend von den Arbeiten von Ettingshausen *et al.* [103] und Zils *et al.* [100], auf die Korrosion des Kohlenstoffträgers nach Alterung der PEMFC.

Bei der hier vorgestellten Arbeit wurden drei unterschiedlich hergestellte MEAs hinsichtlich Porosität, Porengrößenverteilung und Tortuosität mittels FIB-Tomographie untersucht. Die Ergebnisse dieser Charakterisierungen wurden mit den elektrochemischen Kenndaten verglichen. Dies erlaubte Rückschlüsse auf die Beziehung zwischen Elektrodenstruktur und Leistung der PEMFC und ermöglicht es in Zukunft, ein gezieltes Elektrodendesign voranzutreiben.

2.8 Frierverhalten und Kaltstartsimulation

Bisherige Untersuchungen zu Kaltstartsimulation und Frierverhalten von PEM-Brennstoffzellen beruhen zu einem Großteil auf Modellierungen und Berechnungen. Jiang *et*

al. [104] erstellten ein dreidimensionales Modell, um die komplexen Zusammenhänge zwischen Wärmeerzeugung und Eisbildung während des Kaltstarts einer PEM-Brennstoffzelle beschreiben zu können. Yan *et al.* [105] hingegen untersuchten MEAs in Einzelzell-Messständen hinsichtlich ihres Kaltstartverhaltens. Die Autoren untersuchten Querschnitte von MEAs im REM sowohl vor als auch nach Inbetriebnahme im Teststand bei verschiedenen Temperaturen. Jedoch war es ihnen mit dieser Methode nicht möglich, den Querschnitt der MEAs während der Eisbildung elektronenmikroskopisch zu untersuchen. Den Einfluss von Frier-Tau-Zyklen auf MEAs untersuchten Guo *et al.* [106] mittels zyklischer Voltammetrie, elektrochemischer Charakterisierung im Brennstoffzellenteststand sowie REM. Die Autoren zeigten, dass das Einfrieren und Auftauen von bereits vollständig befeuchteten MEAs zum Bruch der Elektrode und somit zu einer Verringerung der elektrochemisch aktiven Oberfläche führt. Mit trockenen Gasen gespülte MEAs zeigten jedoch keine Schädigungen nach den Frier-Tau-Zyklen. Cho *et al.* [107] untersuchten ebenfalls den Einfluss von Frier-Tau-Zyklen auf die elektrochemische Aktivität der MEAs mittels Brunauer-Emmet-Teller- (BET-) Analyse, zyklischer Voltammetrie und Impedanzspektroskopie. Sie stellten eine Verminderung der Zelleistung nach den Frier-Tau-Zyklen fest, die sie auf die Phasenumwandlung und damit auch die Volumenänderung des Wassers in der MEA zurückführen. Bislang fehlt jedoch noch eine Möglichkeit, die Schädigung der MEAs direkt in-situ abzubilden.

2.9 Elektrochemische Untersuchungen

Die elektrochemische Charakterisierung der PEM-Brennstoffzellen wird über die Aufnahme von Polarisationskennlinien durchgeführt. Diese ermöglichen es, mit nur einer Methode Aussagen über diverse Aspekte der Brennstoffzellenproblematik zu treffen.

Bei vollständiger Reversibilität aller ablaufenden Reaktionen kann das theoretische Zellpotential E_0 der Halbzellenreaktionen der PEM-Brennstoffzelle mit Hilfe der Standardelektrodenpotentiale, der Nernst-Gleichung (Gleichung 2.6) und Gleichung 2.7 zu $E_{\text{rev}} = 1,23 \text{ V}$ berechnet werden [108].

$$E_{\text{Elektrode}} = E_0 + \frac{RT}{\nu F} \ln Q \quad (2.6)$$

mit

E_0 = Standardelektrodenpotential in V

R = allgemeine Gaskonstante ($8,3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

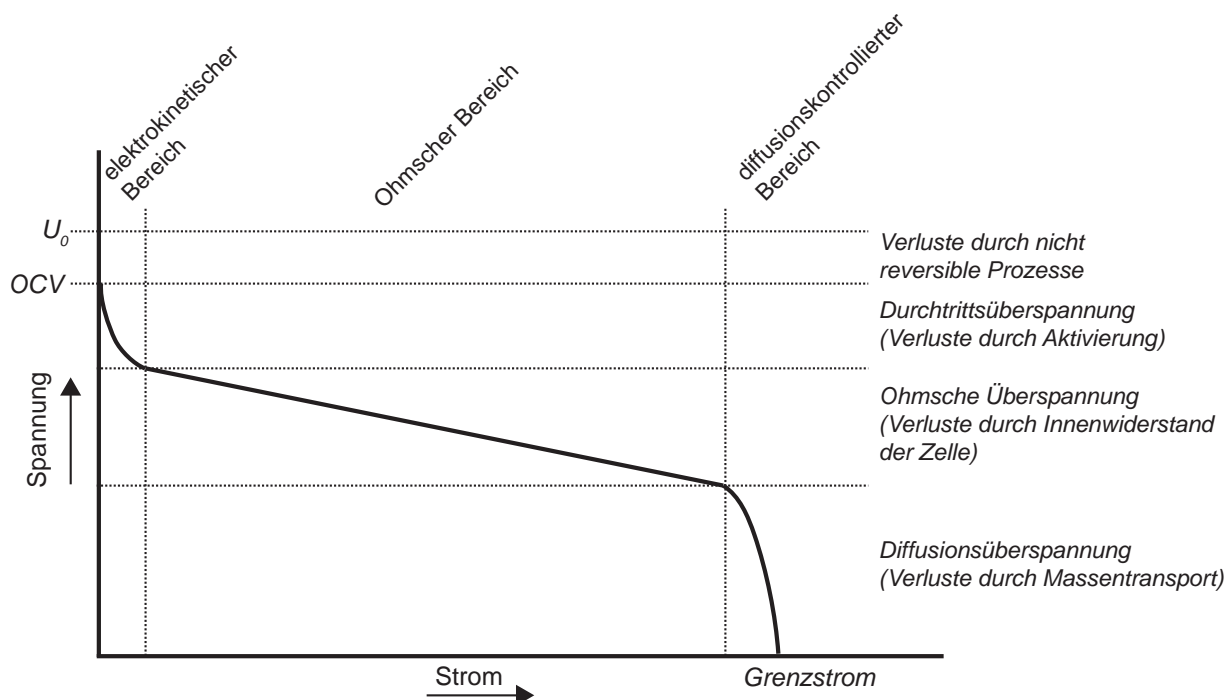


Abbildung 2.12: Polarisationskennlinie der PEM-Brennstoffzelle mit den vorliegenden Überspannungen und Verlustmechanismen.

T = Temperatur in K

ν = Anzahl der beteiligten e^-

F = Faraday-Konstante ($96485,34 \text{ C mol}^{-1}$)

Q = Reaktionsquotient

$$E_{rev} = E_{Kathode} - E_{Anode} \quad (2.7)$$

Da jedoch nicht alle Prozesse innerhalb der PEM-Brennstoffzelle reversibel sind, beträgt die offene Klemmspannung meist $\approx 1 \text{ V}$. So können beispielsweise die beiden Reaktanten durch die Nafion[®]-Membran in einem gewissen Maße diffundieren, so dass ein Mischpotential entsteht, obwohl die Nafion[®]-Membran eigentlich ausschließlich für Protonen durchlässig sein sollte. In Abbildung 2.12 ist eine Skizze einer Polarisationskennlinie einer PEM-Brennstoffzelle dargestellt. U_0 gibt hierbei die theoretisch mögliche Zellspannung von $1,23 \text{ V}$ an.

Im Bereich niedriger Ströme tritt ein starker Potentialverlust auf. Dieser Bereich wird elektrokinetischer Bereich genannt und wird von der Durchtrittsüberspannung dominiert. Die hier auftretenden Verluste entsprechen der Energie, die zur Aktivierung der

beiden Halbzellenreaktionen benötigt wird. Da die Dissoziation der Sauerstoffmoleküle aufgrund der im Vergleich zum Wasserstoffmolekül höheren Bindungsenergie mehr Energie benötigt, ist die Sauerstoffreduktionsreaktion (ORR - *oxygen reduction reaction*) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Der zweite Bereich der Polarisationskennlinie wird Ohmscher Bereich genannt, da hier die Innenwiderstände der PEM-Brennstoffzelle den größten Einfluss auf die Verluste der Zellspannung haben. Es ist zu beachten, dass der Hauptteil des Innenwiderstandes der Zelle durch den Widerstand der Protonenleitung verursacht wird, da die Protonenleitfähigkeit des Nafions[®] wesentlich geringer ist als die Elektronenleitfähigkeit von Katalysator, Träger und äußeren Leitern. Die Polarisationskennlinie folgt in diesem Bereich einem nahezu linearen Verlauf gemäß des Ohmschen Gesetzes $U = R \cdot I$.

Bei Erreichen hoher Ströme tritt die Diffusionsüberspannung als dominierender Verlustmechanismus auf. Aufgrund der hohen Ströme ist es möglich, dass die benötigte große Menge an Edukten nicht mehr durch Diffusion durch die Porenkanäle transportiert werden kann. Dies führt zu einer Edukt-Unterversorgung und somit zu einem rapiden Spannungsabfall bis hin zum Erreichen des Grenzstroms. Der dritte Bereich der Polarisationskennlinie wird als diffusionskontrollierter Bereich bezeichnet. Zusätzlich zur Unterversorgung der Elektroden treten im diffusionkontrollierten Bereich zwei weitere Verlustprozesse auf. Aufgrund der hohen Gasflüsse besteht die Gefahr, dass die Nafion[®]-Membran austrocknet und somit ihre Leitfähigkeit stark sinkt. Dieser Effekt tritt hauptsächlich auf der Anodenseite auf, da hier die Gasflüsse aufgrund der Stöchiometrie doppelt so groß sind wie auf der Kathodenseite. Im Gegensatz zur Austrocknung der Anodenseite besteht auf der Kathodenseite die Gefahr, dass der Effekt der Edukt-Verarmung verstärkt wird, da das durch die Kathodenreaktion entstandene Wasser die Porenkanäle flutet.

Teil II

Experimentelles



3 Experimentelles

Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Grundlagen für die Herstellung von MEAs eingeführt. Darüber hinaus werden die zur strukturellen und elektrochemischen Charakterisierung verwendeten Methoden vorgestellt.

3.1 Herstellung der Membran-Elektroden-Einheiten

Die Herstellung von MEAs kann über verschiedene Präparationsmethoden erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Methoden eingesetzt, die sich auf dem neuesten Stand der Technik befinden: Das Airbrush-Verfahren nach Wilson und Gottesfeld [109], das DECAL-Verfahren nach Wilson und Gottesfeld [19] sowie eine modifizierte Form des Layer-by-Layer-Verfahrens nach Decher [81] und Izquierdo *et al.* [82].

In dieser Arbeit wurden für alle präparierten MEAs Polymerelektrolytmembranen der Firma DuPont[®], USA, mit der Bezeichnung Nafion[®] 117 (Dicke = 183 μm) verwendet. Beim eingesetzten Katalysator handelt es sich, soweit nicht anders vermerkt, um einen rußgeträgerten Platinkatalysator mit 20 Gew.-% Pt auf Vulcan XC-72 Ruß der Firma Johnson Matthey, USA, (HiSPEC[™] 3000, Pt/C).

Es wurden jeweils zwei MEAs nach jedem Herstellungsverfahren präpariert, um eine Charakterisierung der MEAs vor (BOL - *Begin-of-Life*) und nach Einsatz im Brennstoffzellenteststand (EOL - *End-of-Life*) zu ermöglichen. In den folgenden Abschnitten werden die drei MEA-Präparationsmethoden näher beschrieben.

3.1.1 Aktivierung der Nafion[®]-Membran

Vor der Präparation der MEAs müssen die Nafion[®]-Membranen in ihre protonenleitende Form überführt werden. Zu diesem Zweck wurden sie für ca. eine Stunde in konzentrierter ($7,5 \text{ mol l}^{-1}$) HNO_3 bei $T \approx 80^\circ\text{C}$ gekocht, um organische Rückstände zu beseitigen. Vorhandene Säurereste wurden durch 30-minütiges Kochen in entionisiertem Wasser entfernt ($T \approx 100^\circ\text{C}$). Die eigentliche Überführung der Nafion[®]-Membranen in ihre protonenleitende Form wurde mit 0,5 M H_2SO_4 bei $T \approx 80^\circ\text{C}$ durchgeführt. Im Anschluss daran folgten zwei Spülschritte mit Reinstwasser ($R_{\text{H}_2\text{O}} = 18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ bei $T = 25^\circ\text{C}$),

aufbereitet mit einem Simplicity Wasseraufbereitungssystem, Millipore Corp., USA) bei $T \approx 100^\circ\text{C}$, um die überflüssige Schwefelsäure vollständig zu entfernen.

3.1.2 Airbrush

Eine der verwendeten Präparationsmethoden stellt die Airbrush-Methode nach Wilson und Gottesfeld [109] dar. Bei diesem Verfahren wird eine Nafion[®]-Membran auf einem beheizbaren Unterdrucktisch mit einer Sprühmatrize befestigt. Die Sprühmatrize ermöglicht es beim späteren Aufbringen des Katalysators eine quadratische Fläche von $5 \times 5 \text{ cm}^2$ der Membran zu beschichten. Dies entspricht der Fläche der Brennstoffzelle für die Einzelzelltests. Die Nafion[®]-Membran wurde bei einer Temperatur von $T = 100^\circ\text{C}$ und einem Unterdruck von $p \approx 500 \text{ mbar}$ fixiert. Anschließend wurde eine Katalysatordispersion bestehend aus 200 mg Pt/C, 1 ml 5 %-iger Nafion[®] 117-Lösung (DuPont[®], USA), 12 ml Reinstwasser ($R_{\text{H}_2\text{O}} = 18,2 \text{ M}\Omega\text{cm}$ bei $T = 25^\circ\text{C}$), 4 ml Isopropanol und ca. 100 μl Glycerin angefertigt und mit einem Ultraschalldesintegrator (VCX 750, 750 W, Sonics and Materials Inc., USA) zwei Minuten mit einer Amplitude von 21 % und einer Pulsrate von 50 % dispergiert. Die Katalysatordispersion wurde anschließend unter N_2 -Fluss ($p_{\text{N}_2} = 1 \text{ bar}$) mit einer Airbrushpistole (Evolution Two in One, Haarder & Steinbeck, Germany) auf die Nafion[®]-Membran aufgesprüht (Abbildung 3.1a). Da der Öffnungswinkel des Sprühkegels der Airbrushpistole nicht groß genug ist, um gleichzeitig die komplette Nafion[®]-Membran zu beschichten, wurde die Airbrushpistole mäanderartig über die Nafion[®]-Membran geführt (Abbildung 3.1b). Zwischen den einzelnen Sprühwegen wurde stets darauf geachtet, dass das Lösungsmittel komplett verdampft und die aufgetragene Elektrodenschicht trocken ist. Die Gegenelektrode der MEA wurde nach der gleichen Vorgehensweise beschichtet.

Im Folgenden werden die über das Airbrush-Verfahren präparierten MEAs mit AB bezeichnet.

3.1.3 Multilayer

Die Multilayer-Methode beruht auf dem LbL-Verfahren nach Decher [81], bei dem ein Substrat alternierend in unterschiedlich geladene Polyelektrolytlösungen getaucht wird. Durch Spülschritte in entionisiertem Wasser nach jedem Polyelektrolytschritt wird überflüssiger Polyelektrolyt entfernt, so dass idealerweise ein Schichtsystem aus Polyanion- und Polykation-Monolagen entsteht. Da das LbL-Verfahren sehr aufwändig und zeitintensiv ist, wurde es von Izquierdo *et al.* [82], Michel *et al.* [83] und Wolz *et al.* [84] in meh-

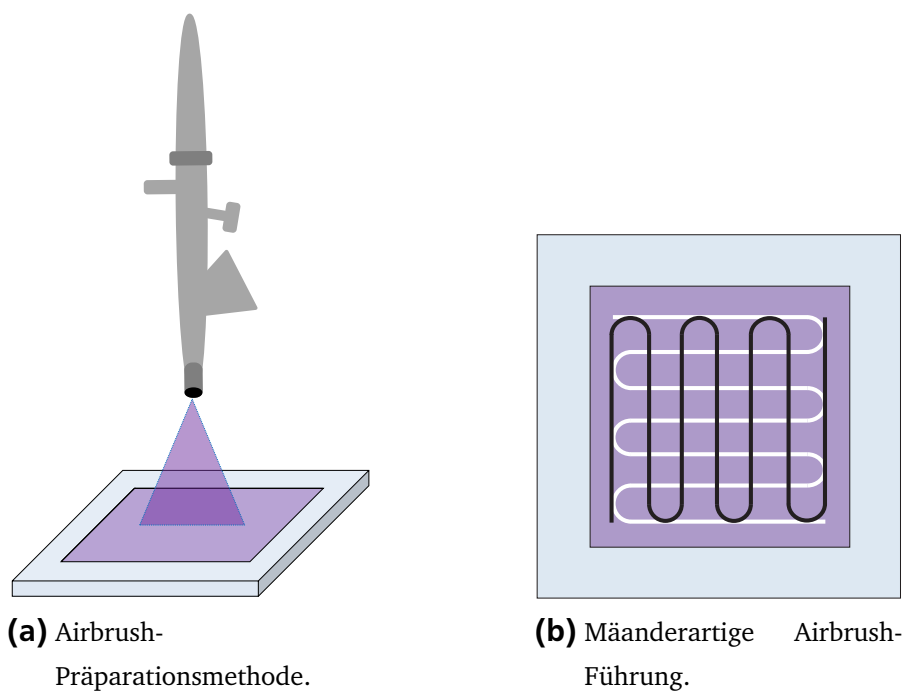


Abbildung 3.1: Darstellung der Airbrush-Präparationsmethode.

rerer Schritten zu einem schnellen gesprühten Multilayer-Verfahren weiterentwickelt. Wie schon bei der Airbrush-Methode wurde auch bei diesem Verfahren eine Nafion[®]-Membran auf einen beheizbaren ($T = 120\text{ °C}$) Unterdrucktisch ($p \approx 500\text{ mbar}$) mit einer Sprühmatrize der Größe $5 \times 5\text{ cm}^2$ fixiert. Der Unterdrucktisch wurde aufrecht montiert. Ebenso wie beim LbL-Verfahren wurden beim Multilayer-Verfahren zwei Dispersionen abwechselnd auf die Nafion[®]-Membran aufgebracht. Dispersion 1 besteht aus 200 mg Pt/C, 10 ml Reinstwasser, 50 ml Isopropanol und ca. 100 μl Glycerin. Für Dispersion 2 wurden 1 ml 5 % -ige Nafion[®] 117-Lösung in 50 ml Isopropanol gegeben. Beide Dispersionen wurden anschließend mit Hilfe des Ultraschalldesintegrators für zwei Minuten mit einer Amplitude von 21 % und einer Pulsrate von 50 % dispergiert. Unter Verwendung von EcoSpray[®] Sprühflaschen (Labo Chimie, Frankreich) wurden die beiden Dispersionen, beginnend mit Dispersion 1, alternierend für jeweils 4 s auf die Nafion[®] 117-Membran aufgetragen (Abbildung 3.2). Im Gegensatz zur beim Airbrush-Verfahren eingesetzten Airbrushpistole besitzen die EcoSpray[®] Sprühflaschen einen Öffnungswinkel, der es erlaubt, die komplette Membranoberfläche gleichzeitig zu beschichten. Das Schichtsystem sollte aufgrund eines guten elektrischen Kontakts zur Brennstoffzellenperipherie mit Dispersion 1 (Katalysatordispersion) enden. Zwischen den einzelnen Sprühschritten trocknet die jeweils letzte Schicht innerhalb weniger Sekunden. Die zweite Elektrode der MEA wurde identisch beschichtet.

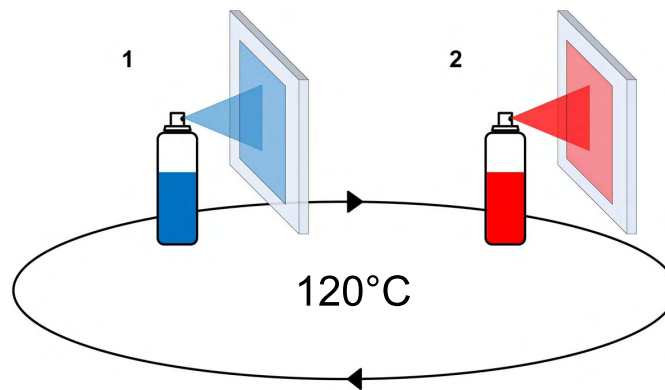


Abbildung 3.2: Darstellung der Multilayer-Präparationsmethode nach [84].

Die mittels Multilayer-Methode präparierten MEAs werden in den folgenden Kapiteln als ML bezeichnet.

3.1.4 DECAL

Im Gegensatz zu Airbrush- und Multilayer-Methode wird bei der DECAL-Methode die Katalysatordispersion nicht direkt auf die Nafion[®]-Membran aufgetragen (Abbildung 3.3), sondern stattdessen auf ein Teflonsubstrat. Diese Katalysatorschicht wurde bei einer Temperatur von $T \approx 130^\circ\text{C}$ verfestigt und anschließend mit einer Nafion[®]-Membran heißverpresst. Abschließend konnte das Teflon[®]-Substrat von der Elektrode abgezogen werden. Beide Elektroden der DECAL-MEA wurden auf diese Weise hergestellt - das Heißverpressen der Elektrodenschichten mit der Nafion[®]-Membran verlief simultan für beide Elektroden. Ein großer Vorteil des DECAL-Verfahrens besteht darin, dass es bereits heute großtechnisch umgesetzt werden kann. Alle in dieser Arbeit verwendeten DECAL-MEAs wurden von der Firma SolviCore GmbH & Co. KG (Hanau, Deutschland) zur Verfügung gestellt. Die genauen Herstellungsparameter, wie z. B. Heißpresstemperatur und -druck, unterliegen der Geheimhaltung und wurden von SolviCore nicht weitergegeben. Allerdings wurden die MEAs mit möglichst gleichen Parametern (Beladung, Nafion[®]-Gehalt in der Elektrode, Typ der Nafion[®]-Membran, Größe der MEAs) angefertigt wie die AB- und ML-MEAs. Beispielhaft können Literaturwerte für das Heißpressen nach Wilson und Gottesfeld [19] angegeben werden: Die Einheit aus Teflon[®]-Substrat, Katalysatorschicht und Nafion[®]-Membran wird bei $T = 100^\circ\text{C}$ in eine Presse gegeben. Die Temperatur wird dann auf $T = 125^\circ\text{C}$ erhöht und für $t = 90\text{ s}$ ein Druck von $p = 70\text{--}90\text{ bar}$ aufgebracht. Aufgrund der besseren Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen MEA-Präparationsmethoden wurde auf das Bindemittel Teflon[®] verzichtet, das

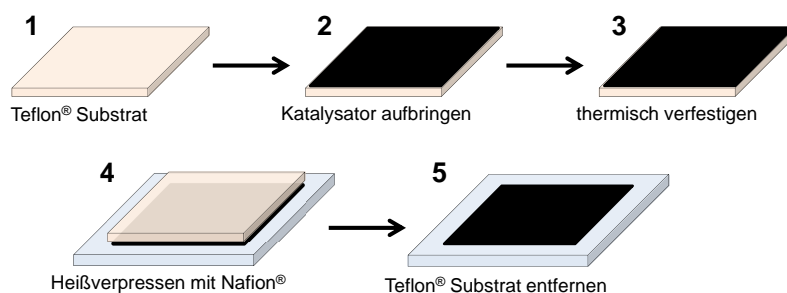


Abbildung 3.3: Darstellung der DECAL-Präparationsmethode nach [19].

gewöhnlich bei der DECAL-Präparation eingesetzt wird. Dies hat zur Folge, dass die Beladung der MEAs nicht höher als $0,1 \text{ mg cm}^{-2}$ gewählt werden konnte.

In den nachfolgenden Kapiteln werden die über die DECAL-Methode hergestellten MEAs mit DECAL bezeichnet.

3.2 Strukturelle und elektrochemische Charakterisierung der Membran-Elektroden-Einheiten

Die Charakterisierung der unter Kapitel 3.1 beschriebenen Membran-Elektroden-Einheiten wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie, Environmental Rasterelektronenmikroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie, FIB-Tomographie, Thermogravimetrischer Analyse und Einzelzelltests durchgeführt. Im folgenden Kapitel werden die experimentellen Bedingungen der einzelnen Methoden näher beschrieben.

3.2.1 Environmental Rasterelektronenmikroskopie

Um den Einfluss der Feuchte auf die Einzelkomponenten der MEAs zu bestimmen, wurden zu Beginn ESEM-Untersuchungen an rußgeträgerten Platin- (Pt/C, 20 Gew.-% Pt auf Ruß, HiSPEC™ 3000, Johnson Matthey, UK) und Rutheniumkatalysatoren (Ru/C, 10 Gew.-% auf Ruß, Johnson Matthey, UK) sowie an einer Nafion®-Membran (Nafion® 117, DuPont, USA) durchgeführt. Für die Untersuchung der Katalysatoren wurde jeweils eine Spatelspitze Katalysatorpulver auf einen Siliziumwaver gegeben. Zur Präparation der Nafion®-Membran wurde mittels eines Skalpell ein ca. $2 \times 5 \text{ mm}$ großes Stück ausgeschnitten. Zur Charakterisierung der MEAs mittels ESEM wurden dünne Streifen (ca. $2 \times 5 \text{ mm}$) von den MEAs mit einem Skalpell abgetrennt und anschließend in flüssigem Stickstoff ($T = -196^\circ \text{C}$) gebrochen, um saubere Bruchflächen zu erzeugen. Diese Proben wurden mit einem speziell entwickelten Probenhalter

mit Silberleitpaste für einen erhöhten Wärmeübertrag auf einem Peltierkühltisch befestigt (Abbildung 3.4). Darüber hinaus wurden Ultramikrotomie-Dünnschnitte von den MEAs angefertigt. Dieses Verfahren wird in Kapitel 3.2.2 ausführlich beschrieben.

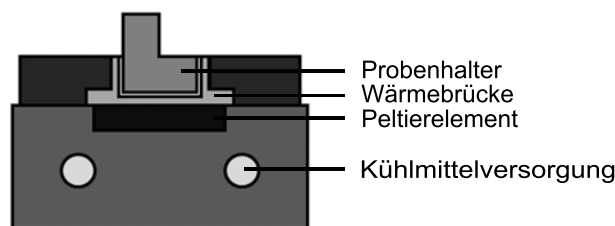


Abbildung 3.4: Spezieller ESEM-Probenhalter.

Entwicklung des ESEM-Probenhalters

Abbildung 3.5 zeigt den ersten Entwurf und die Weiterentwicklung der Probenhalter für die ESEM Feuchte- und Frierversuche. Der erste Entwurf des Probenhalters aus rostfreiem Edelstahl (Abbildung 3.5a) diente zur Überprüfung der Einsatzmöglichkeiten des verwendeten Environmental Rasterelektronenmikroskops und Peltierkühltischs. Zur Verbesserung der Reaktionszeiten bei Temperaturwechseln wurde als Probenhaltermaterial aufgrund seiner im Vergleich zu einem Chrom-Nickel-Stahl ($\lambda = 15 \text{ W mK}^{-1}$) mehr als 25-fach höheren Wärmeleitfähigkeit (λ) sauerstofffreies Kupfer (Reinheit $> 99,99\%$, $\lambda = 400 \text{ W mK}^{-1}$) gewählt. Im nächsten Schritt wurde (Abbildung 3.5b), orientiert an der Arbeit von Zimmermann *et al.* [110], ein Schlitz in den Probenhalter eingefügt. Zimmermann *et al.* verwenden in ihren Studien zur Eiskeimbildung an Aerosolen Probenhalter in Form eines Töpfchens, da diese Form den Wärmeübertrag zu begünstigen scheint. Das Einfügen eines Schlitzes in den Probenhalter bezieht diese Überlegung in das geänderte Design zur Betrachtung von MEA-Querschnitten mit ein. Die durchgeführten Feuchteversuche zeigten, dass dieses Design jedoch keinerlei Vorteile in Bezug auf den Wärmeübertrag liefert. Daher wurde bei den folgenden Untersuchungen das in Abbildung 3.5c dargestellte Probenhalterdesign verwendet. Dieses Design ermöglicht eine gleichzeitige Untersuchung der Elektrodenoberfläche sowie des MEA-Querschnitts, indem jeweils ein MEA-Stück oben aufliegend und eines seitlich am Probenhalter mit Kohlenstoffklebepads befestigt wird.

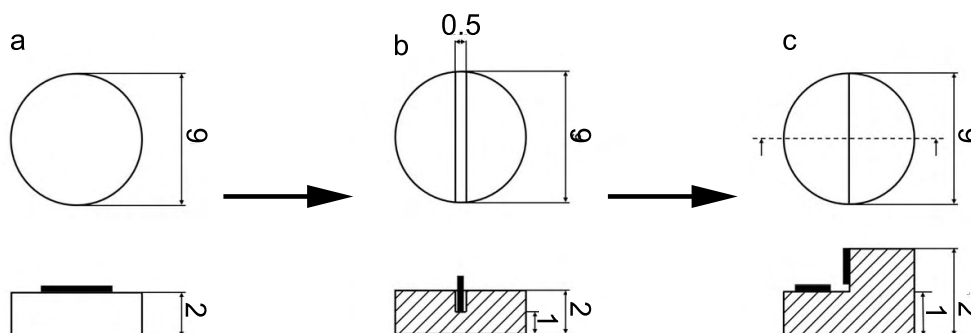
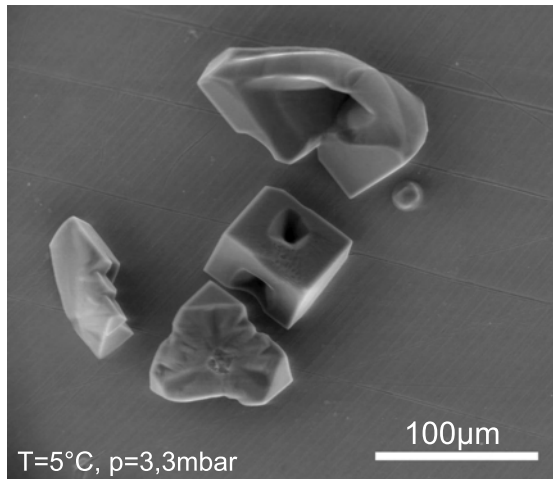


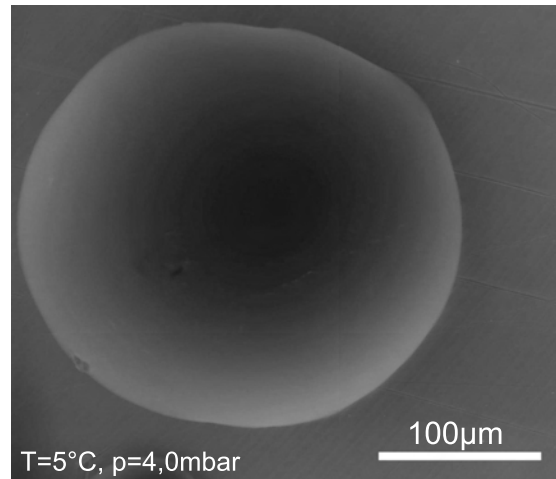
Abbildung 3.5: Entwicklung des ESEM-Probenhalters.

Kalibrierung des Probenhalters

Die Kalibration des in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Probenhalters in Verbindung mit dem eingesetzten Peltierelement in Bezug auf die Stabilität des Temperatursollwertes erfolgte über Deliqueszenzversuche mit Salzen. Die Deliqueszenz beschreibt das spontane Zerfließen von Salzen bei einer bestimmten relativen Feuchte (r. F.). Zu diesem Zweck wurden in dieser Arbeit NaCl und NH_4NO_3 eingesetzt. Zur Durchführung der Kalibrierung wurde eine Spatelspitze des jeweiligen Salzes auf einen Silizium-Wafer aufgetragen und auf dem Probenhalter befestigt. Das zum Kühlkreislauf gehörende Vorkühlaggregat wurde auf $T = 5^\circ\text{C}$ eingestellt. Diese Temperatur wurde für $t = 60\text{ min}$ konstant gehalten, um eventuelle Temperaturschwankungen auszuschließen. Das Peltierelement wurde auf $T = 20^\circ\text{C}$ eingestellt und die Probenkammer bis auf $p = 0,1\text{ mbar}$ evakuiert. Durch dieses Vorgehen konnte eine frühzeitige Deliqueszenz durch Kondensation an der Probe verhindert werden. Nachdem der Druck in der Probenkammer konstant war, wurde die Temperatur des Peltierelements auf $T = 5^\circ\text{C}$ in kleinen Schritten herabgesetzt. Diese Temperatur wurde anschließend für $t = 60\text{ min}$ konstant gehalten, so dass der Silizium-Wafer und die Salzkristalle die gleiche Temperatur annehmen konnten. Im Anschluss an diese Konditionierung wurde der Druck in der Probenkammer (Wasserdampfdruck) in kleinen Schritten (zu Beginn $0,5\text{ mbar/Schritt}$, bei Annäherung an die Deliqueszenzfeuchte $0,1\text{ mbar/Schritt}$) erhöht. Bei Eintreten der Deliqueszenz wurde der Druck wieder vermindert bis auf $p = 0,1\text{ mbar}$ und für $t = 30\text{ min}$ gehalten, um die Rekristallisation des Salzes zu ermöglichen und sämtliches in der Probenkammer vorhandenes Wasser zu entfernen. Der Deliqueszenzversuch wurde mehrfach wiederholt, um die erhaltenen Werte für die Deliqueszenzfeuchte zu verifizieren. In Abbildung 3.6 sind beispielhaft für die bei-



(a) NaCl-Kristall bei 3,3 mbar.



(b) NaCl-Kristall bei 4,0 mbar.

Abbildung 3.6: Deliqueszenz von NaCl zur Kalibrierung des Probenhalter-Peltierelement-Aufbaus. Die Temperatur des Probenhalters beträgt bei beiden Versuchen laut Sollwert $T = 5^\circ\text{C}$.

den untersuchten Salze einige NaCl-Kristallite vor (Abbildung 3.6a) und nach (Abbildung 3.6b) Erreichen der Deliqueszenzfeuchte dargestellt.

Mit Hilfe der Deliqueszenzversuche konnte die Deliqueszenzfeuchte für NaCl zu $\approx 47\%$ r.F. und für NH_4NO_3 zu $\approx 57\%$ r.F. bestimmt werden. Beide Werte weichen von den Literaturwerten nach Ebert *et al.* [111] um mehr als 20% r.F. ab. Als Konsequenz daraus musste die Einheit aus Kühltisch, Peltierelement und Thermoelement neu kalibriert werden.

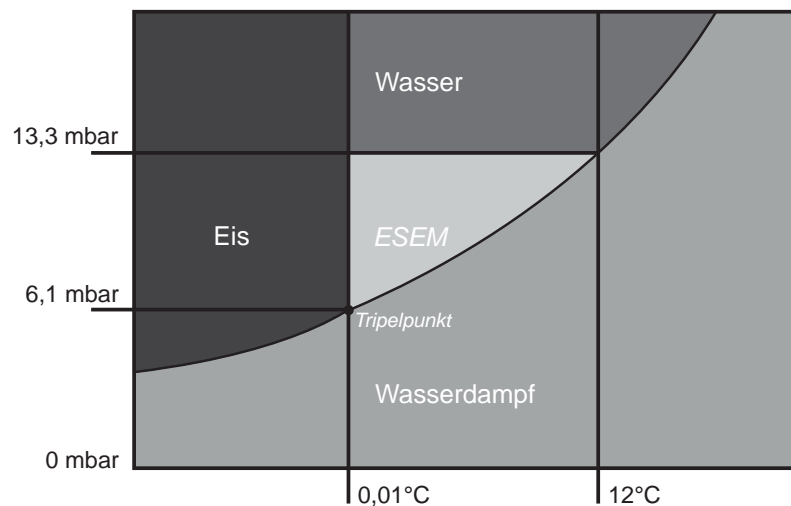


Abbildung 3.7: Phasendiagramm von Wasser (schematisch).

Durchführung der Feuchteversuche mittels ESEM

Sämtliche ESEM-Untersuchungen wurden mit einem FEI Quanta 200FEG mit einer nominellen Auflösung von 1,5 nm im ESEM-Modus unter Wasserdampfatmosphäre durchgeführt. Für die ESEM-Untersuchungen wurde das Vorkühlaggregat auf $T = 0,5\text{ °C}$ eingestellt und für $t \approx 60\text{ min}$ zur Konditionierung konstant auf dieser Temperatur gehalten. Im Anschluss daran wurde der Peltierkühltisch auf $T = 20\text{ °C}$ eingestellt und die Proben mit dem Probenhalter darauf befestigt. Die Proben wurden in das ESEM eingeschleust und der Probenkammerdruck auf $p = 0,1\text{ mbar}$ eingestellt. Bei Erreichen des gewünschten Drucks wurde die Temperatur des Peltierkühltischs in kleinen Schritten auf $T = 0,5\text{ °C}$ geregelt. Nach einer Konditionierung von $t = 60\text{ min}$ bei dieser Temperatur, um eine einheitliche Temperatur der Probe zu erreichen, wurde der Wasserdampfdruck in der Probenkammer beginnend bei $p = 0,1\text{ mbar}$ in kleinen Schritten erhöht, bis der Taupunkt von Wasser bei $T = 0,5\text{ °C}$ erreicht wurde (Abbildung 3.7) und eine erste Kondensation auf der Probenoberfläche erkennbar war.

Der Druck wurde nun kurz gehalten, um das Aufnehmen von GSED-Bildern zu ermöglichen, und wurde anschließend in Schritten von $\approx 0,5\text{ mbar}/10\text{ Sekunden}$ vermindert, bis der Wasserdampfdruck in der Probenkammer wieder $0,1\text{ mbar}$ betrug. Ein schnelles Vermindern des Wasserdampfdrucks, z. B. in einem Schritt vom Taupunkt zu $p = 0,1\text{ mbar}$, kann Schädigungen an der MEA zur Folge haben, da der MEA sehr schnell sämtliches Wasser entzogen wird und die Wasserentfernung aus der Nafion[®]-Membran und der Elektrode träge verläuft. Der Druck von $p = 0,1\text{ mbar}$ wurde für $t \approx 30\text{ min}$ gehalten, um

eine vollkommene Trocknung der MEA und somit die Rückkehr zum Ausgangszustand zu gewährleisten.

Alle Feuchteversuche wurden mittels des im Mikroskopsteuerungsprogramm integrierten Videoaufzeichnungsprogramms aufgenommen. Zusätzlich speichert das Mikroskopsteuerungsprogramm während der Videoaufnahme nach Vorgabe alle 5 Sekunden ein GSED-Bild.

Zu Beginn der ESEM-Feuchteversuche wurde $T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ als Temperatur des Vorkühlaggregats und des Peltierelements gewählt. Da diese Versuche jedoch nicht erfolgreich waren, wurde die Temperatur auf $T = 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ gesenkt. Dies hatte zur Folge, dass geringere Drücke nötig sind, um die Deliqzueszenzfeuchte zu erreichen. In der Literatur werden ESEM-Feuchteversuche bei beiden Temperaturen durchgeführt. So konnten Yu *et al.* [75] erfolgreich Kontaktwinkelmessungen bei $T = 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchführen, wohingegen Alink *et al.* [112] $T = 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ für ihre Untersuchungen zum Wassertransport in GDLs wählten.

Modellelektrode

Zur Klärung der Wasserbildung an den Elektroden wurde zusätzlich zu den MEAs eine Modell-Elektrode präpariert. Zu diesem Zweck wurde eine Katalysatordispersion mit der gleichen Konzentration an rußgeträgertem Platin-Katalysator wie bei den drei MEAs (200 mg Pt/C, 1 ml 5 %-ige Nafion[®] 117-Lösung) hergestellt und mittels einer Airbrush-Pistole schichtweise auf ein Glassubstrat aufgebracht. Die Modellelektrode wurde nach der oben beschriebenen Vorgehensweise im ESEM hinsichtlich ihres Feuchteverhaltens untersucht. Dieses Zusatzexperiment wurde durchgeführt, um den Mechanismus der Wasserbildung auf den Elektrodenoberflächen zu untersuchen und ein Modell zu erstellen.

Kontaktwinkelmessungen

Kontaktwinkelmessungen an den auskondensierten Wassertropfen auf den Elektroden der verschiedenen MEAs wurden mit Hilfe der Software ImageJ und dem LB-ADSA (*Low Bond Axisymmetric Drop Shape Analysis*) Plugin [113] an ESEM-Aufnahmen der MEAs durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden ESEM-Aufnahmen der MEA-Querschnitte am Taupunkt, wie z. B. in Abbildung 3.8 dargestellt, verwendet. Der in der Aufnahme abgebildete Tropfen wurde in die Software eingelesen. Die Feinanpassung des Tropfenmodells der Software an den tatsächlich abgebildeten Tropfen wurde manuell durch Variation ei-

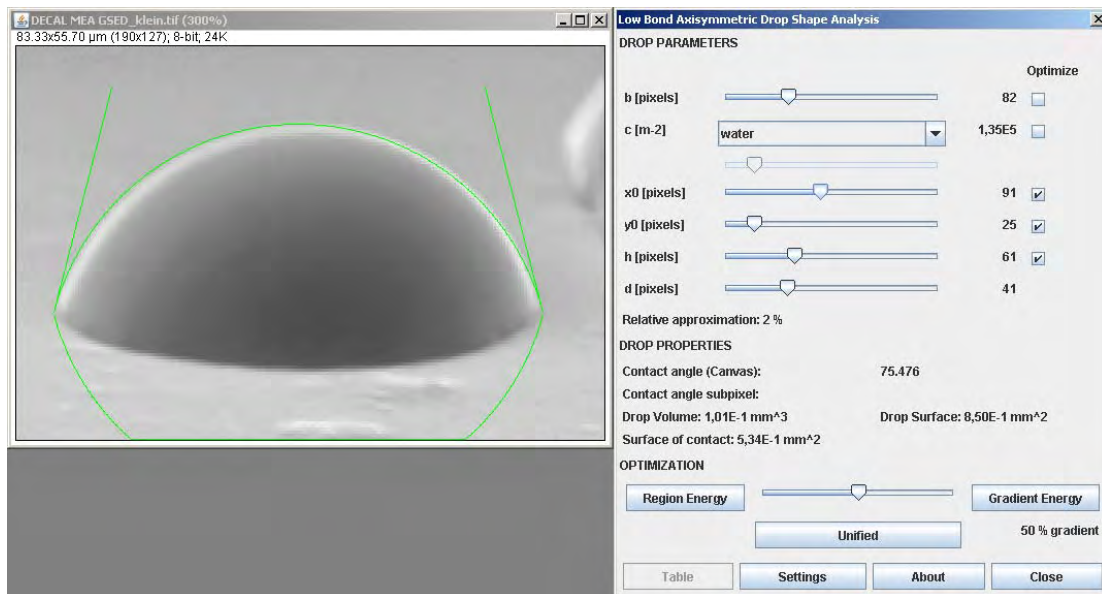


Abbildung 3.8: Beispiel für Kontaktwinkelmessung an einem Wassertropfen auf der DECAL-MEA am Taupunkt.

niger Parameter durchgeführt. Es kann zwischen verschiedenen Tropfenmaterialien, wie z. B. Wasser oder Ethanol, gewählt werden. Anschließend wurde eine automatische Bestimmung der Kontaktwinkel mit der Software durchgeführt, die auf der Lösung der Laplace-Gleichung für axialsymmetrische Tropfen auf Grundlage der Störungstheorie beruht.

Nach Zhang *et al.* [114] wirkt sich ein großer Anteil an hydrophoben Kanälen in der Elektrode positiv auf den Austrag des Wassers aus der Elektrode aus. Dies kann mit Hilfe von Abbildung 3.9 verdeutlicht werden. Bei einem Kontaktwinkel $< 90^\circ$ benetzt der Wassertropfen die Oberfläche und ist somit schwierig von dieser zu entfernen (Abbildung 3.9a). Im Gegensatz dazu findet bei einem Kontaktwinkel $> 90^\circ$ kaum Benetzung statt (Abbildung 3.9b), so dass der Wassertropfen leichter entfernt werden kann.

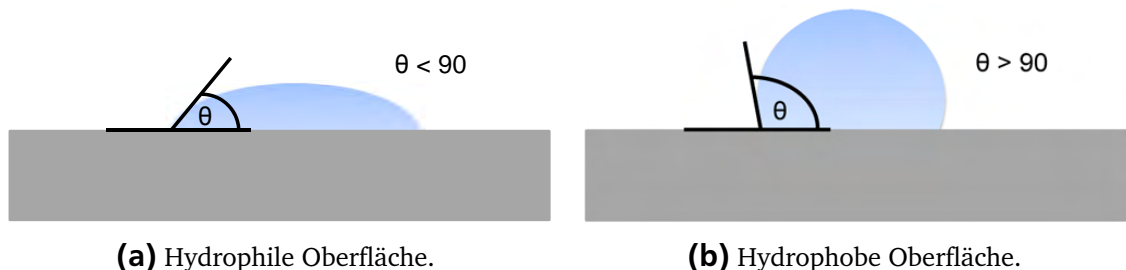


Abbildung 3.9: Beispiele für eine hydrophile und eine hydrophobe Oberfläche.

Durchführung der Frierversuche zum Kaltstartversuche mittels ESEM

Das Vorgehen zur Untersuchung der Eisbildung auf den Elektroden und an den Grenzflächen zwischen Katalysatorschicht und Nafion[®] 117-Membran in Hinblick auf das Kaltstartverhalten von Brennstoffzellen wurde identisch zur in Kapitel 3.2.1 beschriebenen ESEM-Untersuchung durchgeführt. Anstelle einer Temperatur von $T = 0,5^\circ\text{C}$ wurde das Vorkühlaggregat auf $T = -15^\circ\text{C}$ gekühlt. Auch bei der Durchführung der Frierversuche wurde während des Abpumpvorgangs der Probenkammer der Peltierkühltisch konstant auf einer Temperatur von $T = 20^\circ\text{C}$ gehalten, um eine Kondensation auf der Probe zu verhindern. Bei Erreichen eines Drucks von $p = 0,1\text{ mbar}$ wurde die Temperatur des Peltierkühltschs wiederum in kleinen Schritten verringert, bis eine Temperatur von $T = -15^\circ\text{C}$ erreicht wurde. Diese Temperatur wurde für $t \approx 120\text{ min}$ konstant gehalten, um eine homogene Temperatur innerhalb der Probe zu gewährleisten. Anschließend wurde der Druck innerhalb der Probenkammer in kleinen Schritten erhöht, bis eine Eisbildung zu erkennen war. Bei Einsetzen der Eisbildung wurde der Druck konstant gehalten, um die Aufnahme von GSED-Bildern zu ermöglichen. Das Vermindern des Wasserdampfdrucks auf $0,1\text{ mbar}$ in der Probenkammer erfolgte wiederum in Schritten von $\approx 0,5\text{ mbar}/10\text{ Sekunden}$. Bevor ein weiterer Frierversuch durchgeführt werden konnte, musste der Wasserdampfdruck $t \approx 30\text{ min}$ bei $0,1\text{ mbar}$ gehalten werden, um das Erreichen des Ausgangszustands zu ermöglichen.

Ebenso wie bei den Feuchteversuchen wurden auch die Frierversuche mit Hilfe des im Mikroskopsteuerungsprogramm integrierten Videoaufnahmeprogramms aufgenommen und alle fünf Sekunden ein GSED-Bild gespeichert.

Frier-Tau-Zyklen

Zusätzlich zu den in-situ Untersuchungen zur Eisbildung an MEAs im ESEM wurden ex-situ Frier-Tau-Zyklen an Proben der drei MEAs durchgeführt. Dazu wurde ein bereits erfolgreiches Verfahren von Alink *et al.* [76] adaptiert. Dies bedeutet, dass von jeder der über die drei Präparationsmethoden hergestellten MEAs je sechs 1 cm^2 große Stücke unter trockenen und sechs 1 cm^2 große Stücke unter feuchten Bedingungen bei $T = -18^\circ\text{C}$ eingefroren und wieder aufgetaut wurden. Um den Einfluss der Eisbildung auf die Struktur der Elektrodenschicht und der Grenzfläche zwischen Elektrode und Nafion[®] 117-Membran untersuchen zu können, wurde der Einfrier-Auftau-Prozess 50 Mal wiederholt. Nach 5, 10, 15, 20, 25 und 50 Zyklen wurde jeweils eines der tro-

cken und feucht zyklerten MEA-Stücke entnommen und für die Charakterisierung im REM mittels des zuvor beschriebenen Ultradünnschnittverfahrens (Kapitel 3.2.2) präpariert. Die REM-Untersuchung der Frier-Tau-zyklerten MEAs wurde mit einem FEI Quanta 200FEG im Hochvakuummodus durchgeführt und liefert Informationen über Porosität, Porengrößenverteilung und Elektrodendicken der MEAs. Die Parameter Porosität, Porengrößenverteilung und Elektrodendicke wurden wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben mit der Software LINCE bestimmt. Zusätzlich können über Rückstreuelektronen- (BSE - *backscattered electron*) Abbildungen Aussagen über die Homogenität der Platinverteilung in den Elektroden getroffen werden.

3.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Alle REM-Untersuchungen wurden mit einem FEI Quanta 200FEG Environmental Rasterelektronenmikroskop unter Hochvakuumbedingungen ($p \approx 10^{-6}$ mbar) mit einer nominalen Auflösung von 1,2 nm durchgeführt. Im Gegensatz zur Probenpräparation für die ESEM-Charakterisierungen wurde bei der Präparation der MEAs für das REM, falls nicht anders vermerkt, auf eine anspruchsvollere Methode zurückgegriffen. Hierbei handelt es sich um ein Ultramikrotomie-Dünnschnittverfahren, das hauptsächlich in der Biologie verwendet wird. Blom *et al.* [86] und Scheiba [8] entwickelten dieses vielversprechende Verfahren für die Anwendung in der Brennstoffzellenforschung weiter. In Abbildung 3.10 sind die einzelnen Schritte der Probenpräparation dargestellt. Zur Probenpräparation wird ein dünner Streifen von der MEA mittels einer Rasierklinge abgetrennt (Schritt 1) und in einer Gussform mit dem Epoxidharz Araldite[®] 502 eingebettet (Schritt 2). Um die Kräfte zu minimieren, die durch das Schneiden im Ultramikrotom auf die Probe einwirken, wird die Spitze des Epoxidharzblocks mit Rasierklingen in die Form eines Trapezes getrimmt (Schritt 3). Im Anschluss daran werden Dünnschnitte mit Dicken von 70 und 200 nm der eingebetteten und getrimmten MEAs mit einem Ultramikrotom angefertigt (Schritt 4). Diese schwimmen dann auf der Wasseroberfläche des an das Ultramikrotom angeschlossenen Behälters und werden mit Kupfernetzchen für die Elektronenmikroskopie von der Wasseroberfläche aufgenommen (Schritt 5).

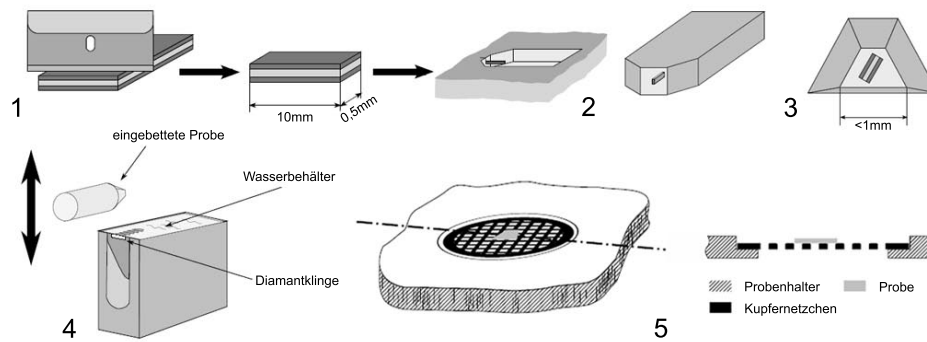


Abbildung 3.10: Präparation der Ultramikrotomie-Dünnschnitte nach [8].

3.2.3 Transmissionselektronenmikroskopie

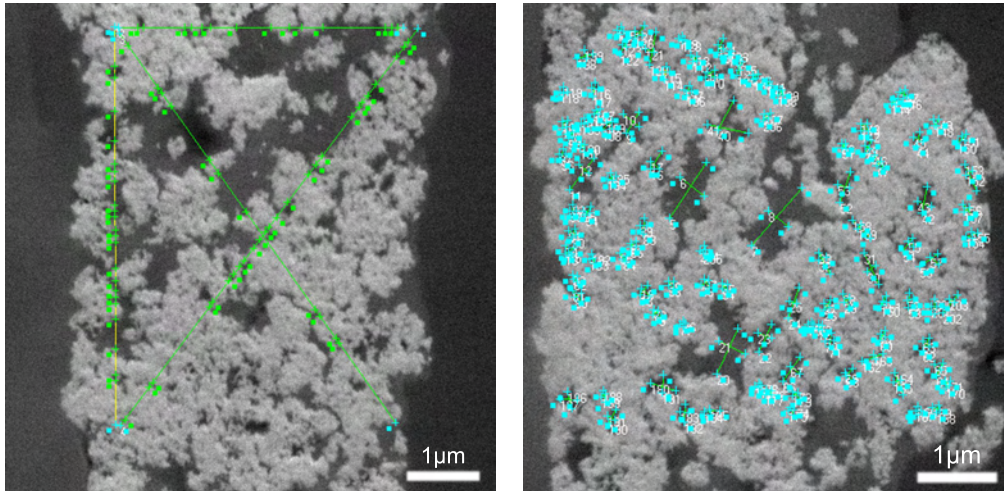
Zusätzlich zu den REM-Untersuchungen an den ex-situ Frier-Tau-zyklierten MEAs wurden auch transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an diesen Proben durchgeführt. Hierzu wurden die mittels des in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Verfahrens präparierten Dünnschnitte der Dicke 70 nm verwendet. Die Abbildungen im Hellfeld-Modus wurden an einem Philips CM12 mit einer LaB₆-Kathode und einer Beschleunigungsspannung von 120 kV sowie an einem Philips CM20 mit einer LaB₆-Kathode und einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt.

Porosität und Porengrößenverteilung mittels Rasterelektronenmikroskopie

Die Porositäts- und Porengrößenuntersuchungen wurden an Sekundärelektronen- (SE - *secondary electron*) Aufnahmen der 200 nm dicken MEA-Dünnschnitte mit Hilfe der Software LINC [115] durchgeführt. Für die Porengrößenbestimmung wurde die Porenausdehnung entlang der längsten Achse und senkrecht dazu an 1200 Poren pro MEA vermessen und der arithmetische Mittelwert bestimmt. Die jeweilige Standardabweichung wurde mittels Gleichung 3.1 berechnet.

$$\sigma = \sqrt{\left(\sum_i^N i^2 \cdot \frac{1}{N}\right) - \left(\sum_i^N i \cdot \frac{1}{N}\right)^2} \quad (3.1)$$

Zur Bestimmung der Porositäten wurden von jeder MEA mindestens acht SE-Aufnahmen mittels eines aus der Metallographie adaptierten und angepassten Phasenbestimmungsverfahrens mit der Software LINC [115] untersucht. Hierzu wurden



(a) Beispiel für eine Porositätsbestimmung mittels REM-Aufnahmen und LINCE.

(b) Beispiel für eine Porengrößenbestimmung mittels REM-Aufnahmen und LINCE.

vier Linien wie in Abbildung 3.11a über die SE-Bilder gelegt. Anschließend wurden entlang dieser Linien die beiden Phasenanteile Elektrodenmaterial und Pore markiert. Die Software LINCE gibt nach der Markierung die jeweiligen Anteile für die beiden Phasen aus. Der Phasenanteil der Poren am Gesamtmaterial entspricht der Porosität der Elektrode. Die gewählte Liniengeometrie vermindert den Einfluss einer möglichen Textur der Elektrodenstruktur auf die Porosität. Die Bestimmung der Porengrößen erfolgte mit Hilfe derselben Software. Jedoch wurden im Gegensatz zur Porositätsbestimmung keine Linienprofile über die SE-Abbildungen der MEAs gelegt, sondern die Poren einzeln vermessen. Um die nicht perfekt sphärische Form der Poren zu berücksichtigen, wurde jede Pore entlang der längsten Achse sowie senkrecht dazu vermessen. Ein Beispiel für die Porengrößenbestimmung ist in Abbildung 3.11b dargestellt.

Begin-of-Life und End-of-Life MEA Untersuchungen

Vor und nach Einsatz im Brennstoffzellenteststand zur elektrochemischen Charakterisierung (Kapitel 3.2.5) wurden REM-Untersuchungen an in flüssigem Stickstoff gebrochenen MEAs durchgeführt. Die SE-Aufnahmen der MEA-Querschnitte wurden mittels der Software LINCE auf die Elektrodendicken der MEAs hin untersucht. Zu diesem Zweck wurden an mindestens zehn Stellen jedes Probenquerschnitts die Elektrodendicken vermessen und anschließend der arithmetische Mittelwert nach Gleichung 3.2 gebildet.

$$\bar{d}_{arithm} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (3.2)$$

Eine Abnahme der Elektrodendicke lässt hier auf einen Verlust an Porosität innerhalb der Elektrode und somit auf eine Degradation der Elektrodenstruktur während des Betriebs in der Brennstoffzelle schließen.

3.2.4 FIB-Tomographie

Die FIB-Tomographie bietet die Möglichkeit, die Struktur der Elektroden von PEMFCs darzustellen. Dies bedeutet, dass im Gegensatz zu Untersuchungen der Struktur mittels TEM oder REM nicht nur die 2D, sondern auch die 3D-Struktur der Elektroden dargestellt werden kann. Artefakte, die durch die 2D-Abbildung der Elektronenmikroskopie auftreten, können so vermieden werden. Die drei unterschiedlich präparierten MEAs wurden für die FIB-Tomographie wie folgt vorbereitet: Mit einem Skalpell wurden dünne Streifen von der MEA abgetrennt und mit Kohlenstoffkleber auf dem FIB-Probenhalter befestigt. Die FIB-Tomographie wurde mit einem Zeiss 1540 EsB CrossBeam[®] durchgeführt, das mit einer ultrahochauflösenden GEMINI e-Beam Säule und einer Hochleistungs-Canion Galliumionensäule ausgestattet ist. Die Serienschnitte der MEAs wurden basierend auf der Arbeit von Holzer *et al.* [116] durchgeführt. Für die Tomographie wurde die Probe am euzentrischen Punkt justiert, an dem sich die Ionen- und Elektronenstrahlen im Winkel von 52° treffen. Die Elektrodenoberfläche steht hierbei immer senkrecht zum einfallenden Ionen-Strahl. Um den Redepositionseffekt zu minimieren, wurde auf die Elektrodenoberfläche jeder MEA eine Pt-Schutzschicht der Dicke 700 nm mit einem Gasinjektionssystem (GIS - *gas injection system*) aufgebracht. An den beiden Seiten des zu untersuchenden Probenvolumens wurden Bereiche (Gräben) mit dem Ionenstrahl freigeschnitten, um ein definiertes Probenvolumen zu erhalten. Zusätzlich verringert dieser Schritt die Wahrscheinlichkeit einer Materialredeposition auf dem zu untersuchenden Probenvolumen. Darüber hinaus sind diese freigeschnittenen Gräben notwendig, um mögliche Überschattungen in den SE-Aufnahmen zu vermeiden, die zu Problemen bei der Grauwertbestimmung für die Rekonstruktion führen können. Zusätzlich zu diesen Gräben muss ein Bereich vor dem Volumen freigeschnitten werden, um die Aufnahme der SE-Abbildungen zu ermöglichen. Für die FIB-Tomographie wurden Bezugsmarkierungen gesetzt, die eine automatische Drift-Korrektur durch die Zeiss 1540 EsB CrossBeam[®] ermöglichen sollen. Aufgrund von Softwareproblemen war dies jedoch nicht erfolgreich.

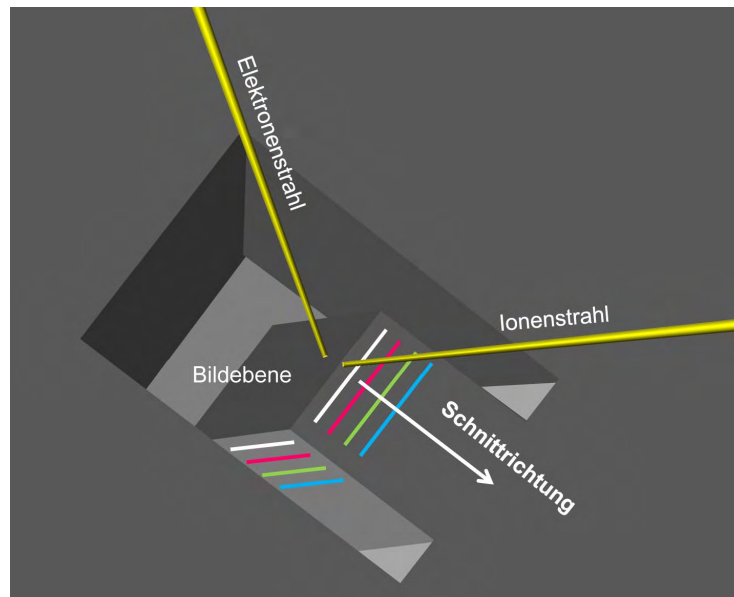


Abbildung 3.11: Prinzip der FIB-Schnittabtragung und Serienbildaufnahme.

Im Anschluss an diese Vorbereitungen wurden Serienschritte der Elektroden mit dem fokussierten Ionenstrahl angefertigt. Jeder Serienschritt wurde mit Hilfe der SEM-Einheit des Zeiss 1540 EsB als SE-Abbildung aufgenommen. In Abbildung 3.11 wird das Prinzip der FIB-Serienschnitterstellung aufgezeigt. Die Lage der Proben innerhalb der MEA ist für alle MEAs gleich gewählt und ist in Abbildung 3.12 dargestellt.

Die für die verschiedenen MEAs verwendeten Tomographieparameter sind in Tabelle 3.1 dargestellt. Die unterschiedlichen Werte für die Parameter der drei MEAs sind teilweise auf Updates der Zeiss Software zurückzuführen (z. B. Ionenstrom), teilweise aber auch auf Optimierungen durch hinzugewonnene Erfahrung (z. B. x-, y-, z-Pixelgrößen). So wurde die ML-MEA beispielsweise als dritte MEA charakterisiert und die Tomographieparameter wie FIB-Schnittzeit und Pixelgrößen wurden optimiert. Die Voxel der ML-MEA sind nahezu würfelförmig, im Gegensatz zu den Voxeln der AB- und DECAL-MEAs, die eher quaderförmig sind. Der Vorteil der würfelförmigen Voxeln zeigte sich in der 3D-Rekonstruktion der SE-Abbildungen. Trotz der vergleichsweise großen Voxel der ML-MEA im Vergleich zur AB- und DECAL-MEA scheinen die 3D-Rekonstruktionen der ML Elektrodenstruktur gleichmäßiger.

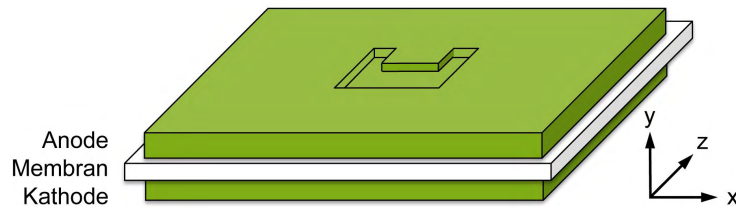


Abbildung 3.12: Lage der Proben innerhalb der MEAs.

Die Ausrichtung der durch die Serienschritte erhaltenen SE-Bildstapel wurde über eine rekursive Methode mit Hilfe der Software ImageJ und dem StackReg Plugin [117] durchgeführt. Die vorher gesetzten Bezugsmarkierungen konnten hier für die Ausrichtung der Bilder verwendet werden.

Für die 3D-Rekonstruktion wurde jeweils ein repräsentatives Untervolumen ausgewählt und anschließend unter Verwendung des Otsu Schwellwert-Algorithmus [118] binarisiert. Beim Otsu Schwellwert-Algorithmus wird jeder mögliche Schwellwert für jede SE-Abbildung berechnet. Die Pixel werden anschließend in Vorder- und Hintergrundpixel unterteilt. Die Streubreite der Pixellevel wird auf beiden Seiten für jeden möglichen Schwellwert berechnet. Der optimale Schwellwert wird nun über eine Minimierung der Summe der Streubreiten bestimmt. Dieser Algorithmus wurde unter Verwendung der Software MAVI (*modular algorithms for volume images*, Fraunhofer ITWM, Kaiserslautern, Deutschland) auf die SE-Abbildungen angewendet. Anschließend wurde eine manuelle Feinanpassung der Schwellwerte durchgeführt. Die 3D-Rekonstruktion der ausgerichteten und binarisierten SE-Bildstapel wurde mit dem Softwarepaket VGStudioMax 2.0 durchgeführt. Die rekonstruierten 3D-Volumina liefern Informationen über Porosität, Porengrößenverteilung und die geometrische Tortuosität der MEAs. Die geometrische Tortuosität τ ist definiert als der Quotient aus der effektiven mittleren Länge eines Porenkanals (l_{eff}) und der Dicke der Elektrode (l) (Gleichung 3.3). Dies bedeutet, je

Tabelle 3.1: Übersicht der FIB-Tomographie-Parameter.

	AB	ML	DECAL
x, y Pixelgröße [nm]	9,3	14,8	7,6
z-Pixelgröße [nm]	12,5	14,5	20
Ionenstrom [pA]	50	100	200
REM Einzugszeit [s]	20,2	20,2	48,7
FIB Schnittzeit [s]	10	15	3

näher der Wert der Tortuosität an 1 liegt, desto weniger gewunden sind die Porenkanäle in der Elektrodenschicht.

$$\tau = l_{\text{eff}}/l \quad (3.3)$$


Als Modell für die Bestimmung dieser Parameter wurden die Porenräume als verbundene Kugeln angenommen. Die Parameter können mit Hilfe der Programme VGStudioMax 2.0, LINCE [115] und MAVI bestimmt werden.

3.2.5 Elektrochemische Untersuchungen

Zur elektrochemischen Charakterisierung der MEAs wurde jeweils ein frisches Exemplar der MEAs in Einzelzelltests im Wasserstoff/Sauerstoff-Betrieb untersucht. Hierzu wurde eine 25 cm² Füßchen-Gasverteilerstruktur-Zelle (Electrochem. Inc., USA) bei T = 70 °C eingesetzt. Als Anodenbrennstoff wurde befeuchteter Wasserstoff (N 5.0, Linde, T_{Befeuchter} = 75 °C) mit einem Durchfluss von 200 ml min⁻¹ und als Kathodenbrennstoff Sauerstoff (N 3.5, Linde) mit einem Durchfluss von 100 ml min⁻¹ verwendet. Nach einigen Tagen zur Konditionierung der Zellen bei 3 A wurden Polarisationskennlinien galvanostatisch mit einer elektronischen Last und einem Potentiometer über einen Zeitraum von 200 Betriebsstunden zweimal täglich aufgenommen. Die Last wurde hierzu von 0 A (offene Klemmspannung - OCV - *open circuit voltage*) bis zum Grenzstrom erhöht und die jeweiligen Strom-Potential-Paare aufgenommen. Anschließend wurde, ausgehend vom Grenzstrom, die Last bis zur OCV vermindert und wiederum die Strom-Potential-Paare aufgenommen. Die Schritte der Potentialerhöhung und -erniedrigung wurden hierbei der jeweils vorherrschenden Überspannung angepasst. Dies bedeutet, dass im elektrokinetischen und diffusionkontrollierten Bereich aufgrund der großen Steigung der Polarisationskennlinie die Messpunkte dichter gewählt wurden als im Ohmschen Bereich, da hier ein nahezu linearer Verlauf der Polarisationskennlinie vorliegt.

3.2.6 Thermogravimetrische Analyse

Die Charakterisierung der MEAs in Bezug auf die Pt-Ausnutzung wurde mit Hilfe der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) unter Verwendung eines Netzsch STA 449C Jupiter in synthetischer Luft (Linde, 80 % N₂, 20 % O₂) von 25 °C bis 1035 °C mit einer Heizrate von 5 °C min⁻¹ durchgeführt. Zur Probengewinnung wurde von den Elektroden der im Teststand elektrochemisch charakterisierten MEAs eine Fläche von jeweils



4 cm² mit einem Skalpell abgekratzt und die Masse bestimmt. Aufgrund der sehr dichten Elektrodenstruktur der DECAL-MEA war eine Probennahme für die TGA nicht möglich.

Teil III

Ergebnisse



4 Ergebnisse und Diskussion

Das nachfolgende Kapitel ist wie bereits der Experimentalteil in die vier Bereiche „Begin-Of-Life und End-Of-Life Untersuchungen“, „Untersuchungen zum Wasserhaushalt mittels ESEM“, „Strukturuntersuchungen bei Kaltstart der PEM-Brennstoffzelle“ und „Detaillierte Untersuchung der Elektrodenstruktur mittels Ionenfeinstrahl-Tomographie“ unterteilt.

4.1 *Begin-of-Life-* und *End-of-Life-*Untersuchungen

In diesem Abschnitt soll der Einfluss des Betriebs der Brennstoffzelle auf die Elektrodenstruktur dargelegt werden. Um diesen Einfluss zu bestimmen, wurden die drei MEAs (AB-, ML- und DECAL-MEA) im Brennstoffzellenteststand elektrochemisch charakterisiert. Darüber hinaus wurden vor (BOL) und nach (EOL) dem Einsatz im Brennstoffzellenteststand rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschnitten der Elektroden gemacht. *End-of-Life* bedeutet in dieser Arbeit nicht, dass die MEAs keinerlei Leistung mehr liefern, sondern dass sie nach ca. 200 Betriebsstunden im Brennstoffzellenteststand wieder ausgebaut wurden. Anhand der elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurde dann mit Hilfe der halbautomatischen Software Lince [115] die Elektrodendicke der jeweiligen MEA bestimmt. Zusätzlich wurde mittels Thermogravimetrischer Analyse die Platin-Ausnutzung der nach den verschiedenen Herstellungsverfahren präparierten MEAs berechnet.

4.1.1 Elektrochemische Untersuchungen

Zur elektrochemischen Charakterisierung der drei unterschiedlich hergestellten MEAs wurden wie in Kapitel 3.2.5 beschrieben zwei Polarisationskennlinien täglich über einen Zeitraum von 200 Betriebsstunden aufgenommen. Zusätzlich wurden Leistungsdichtekurven mit Hilfe von Gleichung 4.1 berechnet.

$$p = U \cdot i \quad (4.1)$$

In Abbildung 4.1 sind die Polarisationskennlinie und Leistungsdichtekurve der AB-MEA dargestellt. Es wird jeweils die Kurve mit maximaler Leistungsdichte dargestellt.

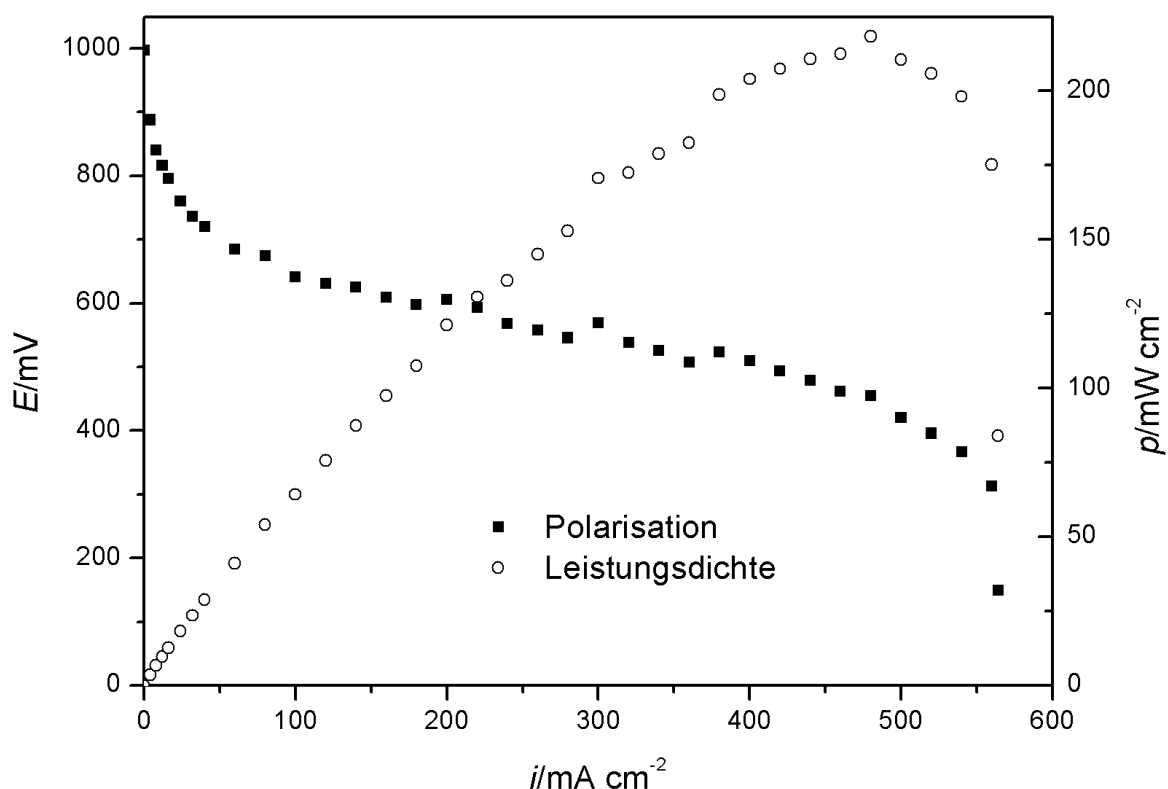


Abbildung 4.1: Polarisationskennlinie und Leistungsdichte der AB-MEA.

Die Polarisationskennlinie der AB-MEA weist den klassischen Verlauf einer Polarisationskennlinie auf, wie er bereits in Kapitel 2.9 beschrieben wurde. Der Spannungsverlust von etwa 300 mV im Bereich der ersten 100 mA cm^{-2} entspricht den Aktivierungsenergien die für die Wasserstoffoxidiationsreaktion (HOR - *hydrogen oxidation reaction*) und ORR benötigt werden. Die Verluste im Ohmschen Bereich werden durch Widerstände innerhalb und außerhalb der Zelle hervorgerufen. Dies können beispielsweise Katalysatoraggregate sein, die zwar eine gute Anbindung an die Reaktionsgas liefernde Poren Umgebung haben, dafür aber nur einen geringen elektronischen Kontakt zum Rest der Elektrode aufweisen. Zusätzlich tragen auch die GDL, die Bipolarplatten und die Nafion[®]-Membran zum Gesamtwiderstand bei. Außerdem kann eine nicht ideal befeuchtete Nafion[®]-Membran weitere Leitungsverluste hervorrufen. Bei der AB-MEA treten jedoch nur relativ geringe Verluste im Ohmschen Bereich auf. Mit Hilfe einer Regressionsgeraden im Ohmschen Bereich kann ein Widerstand von $\approx 19,1 \text{ m}\Omega \pm 0,7 \text{ m}\Omega$ berechnet werden.

Das Einsetzen des diffusionskontrollierten Bereichs tritt bei ca. 500 mV auf und entspricht auch dem typischen Verlauf. Die AB-MEA erreicht eine Leerlaufspannung OCV von 997 mV, eine maximale Stromdichte i_{max} von 564 mA cm^{-2} sowie eine maximale

Leistungsdichte p_{\max} von 218 mW cm^{-2} . Zusätzlich wurde eine mittlere maximale Leistungsdichte $p_{\max, \text{mittel}}$ aus den maximalen Leistungsdichten von fünf Messtagen berechnet. Diese beträgt 179 mW cm^{-2} . Alle Kennwerte der elektrochemischen Charakterisierung sind in Tabelle 4.1 zusammengefasst.

Die Leerlaufspannung der ML-MEA beträgt 1035 mV , die maximale Stromdichte $i_{\max} = 520 \text{ mA cm}^{-2}$, die maximale Leistungsdichte $p_{\max} = 210 \text{ mW cm}^{-2}$. Die mittlere maximale Leistungsdichte $p_{\max, \text{mittel}}$ berechnet sich zu 189 mW cm^{-2} . In Abbildung 4.2 sind die zugehörige Polarisationskennlinie sowie die Leistungsdichtekurve dargestellt. Hierbei ist hervorzuheben, dass sich die AB- und die ML-MEA nur gering in ihren Leistungsdaten unterscheiden, obwohl die Betriebsparameter im Brennstoffzellenteststand für die AB-MEA optimiert sind. Der Vergleich der beiden Polarisationskennlinien zeigt, dass auch die beiden Kennlinien nahezu identisch sind. Sowohl der Spannungsverlust im elektrokinetischen Bereich, die Steigung im Ohmschen Bereich als auch das Einsetzen des diffusionskontrollierten Bereichs der ML-MEA entsprechen jeweils den Werten der AB-MEA. Im Ohmschen Bereich wird ein Widerstand von $\approx 18,8 \text{ m}\Omega \pm 0,3 \text{ m}\Omega$ berechnet. Das Leistungsmaximum p_{\max} wird bei der ML-MEA etwa 50 mA cm^{-2} früher erreicht als bei der AB-MEA. Auch wenn dies nur ein kleiner Effekt ist, so ist dies dennoch ein Vorteil für die ML-MEA, da die Brennstoffzelle grundsätzlich bevorzugt bei niedrigen Strömen und nicht bei niedrigen Spannungen betrieben wird. Dies kann anschaulich mit Hilfe von Abbildung 4.3 erklärt werden. Da sich die verschiedenen Verluste aufsummieren, bedeutet eine größere Stromdichte automatisch einen höheren Leistungsverlust (Vergleiche Verlust I mit Verlust II).

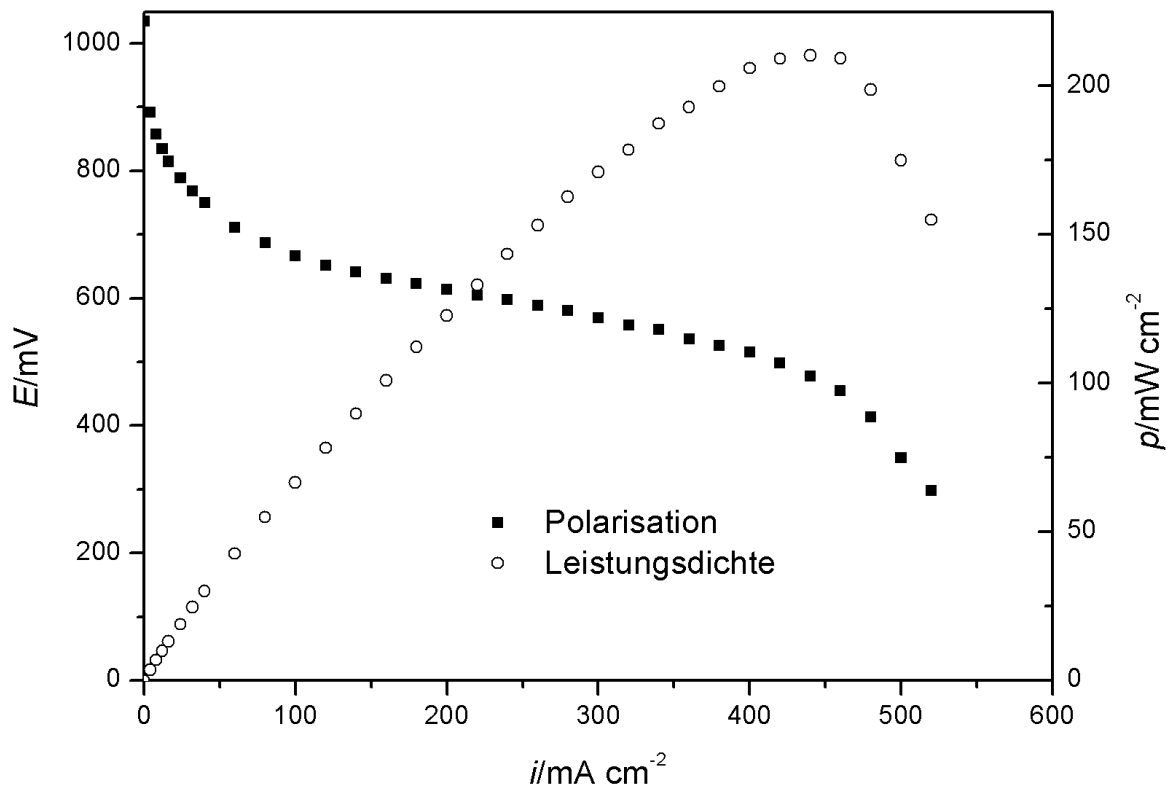


Abbildung 4.2: Polarisationskennlinie und Leistungsdichte der ML-MEA.

Besonders positiv ist anzumerken, dass die ML-MEA im Langzeittest von über 200 Stunden im Betrieb eine bessere Stabilität in Bezug auf ihre maximalen Leistungsdichten aufweist als die AB-MEA. Dies kann durch eine hinsichtlich Porosität und Porengrößenverteilung verbesserte Elektrodenstruktur und den damit verbesserten Wasseraustrag aus der Brennstoffzelle erklärt werden. Wie Zhang *et al.* [114] bereits 2007 beschrieben, wirkt sich eine homogene Porengrößenverteilung sowie eine erhöhte Porosität und Hydrophobizität positiv auf den Wasserhaushalt in der Brennstoffzelle aus. Diese Faktoren deuten auf eine gute Eignung der ML-MEA für Langzeitanwendungen hin.

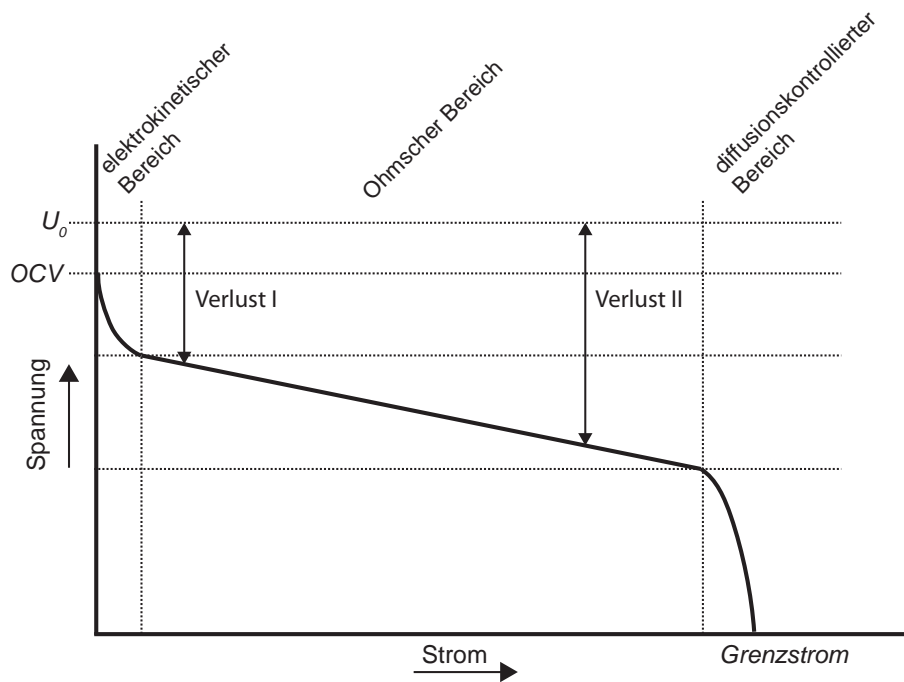


Abbildung 4.3: Skizze einer Polarisationskennlinie mit eingezeichneten Verlusten.

Die Herstellungsparameter der DECAL-MEA, wie z. B. Masse des verwendeten Katalysators, Art des verwendeten Katalysators und der Verzicht auf Teflon[®] als Bindemittel, wurden an die Parameter der beiden anderen Herstellungsverfahren angepasst. Dies resultiert in einer MEA, die aufgrund ihrer Zusammensetzung mit der AB- und ML-MEA vergleichbar ist. Die elektrochemische Charakterisierung dieser MEA wurde dadurch erschwert, dass die maximal erreichbare Stromdichte weniger als ein Zwanzigstel der maximalen Stromdichten der beiden anderen MEAs beträgt. Zu diesem Zeitpunkt der Untersuchungen lag noch keine elektronenmikroskopische Charakterisierung zur Elektrodenstruktur der DECAL-MEA vor. Jedoch konnte aufgrund der sehr schlechten Leistungsdaten davon ausgegangen werden, dass die DECAL-MEA eine sehr dichte Elektrodenstruktur aufweist, die weder eine ausreichende Befeuchtung der Nafion[®]-Membran noch einen ausreichenden Transport der Reaktionsgase zu den elektrochemisch aktiven Zentren zulässt. Die sehr große negative Steigung der Polarisationskennlinie im Ohmschen Bereich weist hierbei auf einen hohen inneren Widerstand der Brennstoffzelle hin, der zu $\approx 856,8 \text{ m}\Omega \pm 17,6 \text{ m}\Omega$ berechnet werden kann. Da bei allen drei MEAs die gleichen Materialien verwendet wurden, kann der Verlust der Leitfähigkeit nur zu einem geringen Anteil durch die Zusammensetzung der Elektroden hervorgerufen werden. Eine unzureichende Wasserversorgung der Nafion[®]-Membran führt jedoch zu einer verminderten Leitfähigkeit dieser und kann somit als Ursache für den starken Spannungsabfall

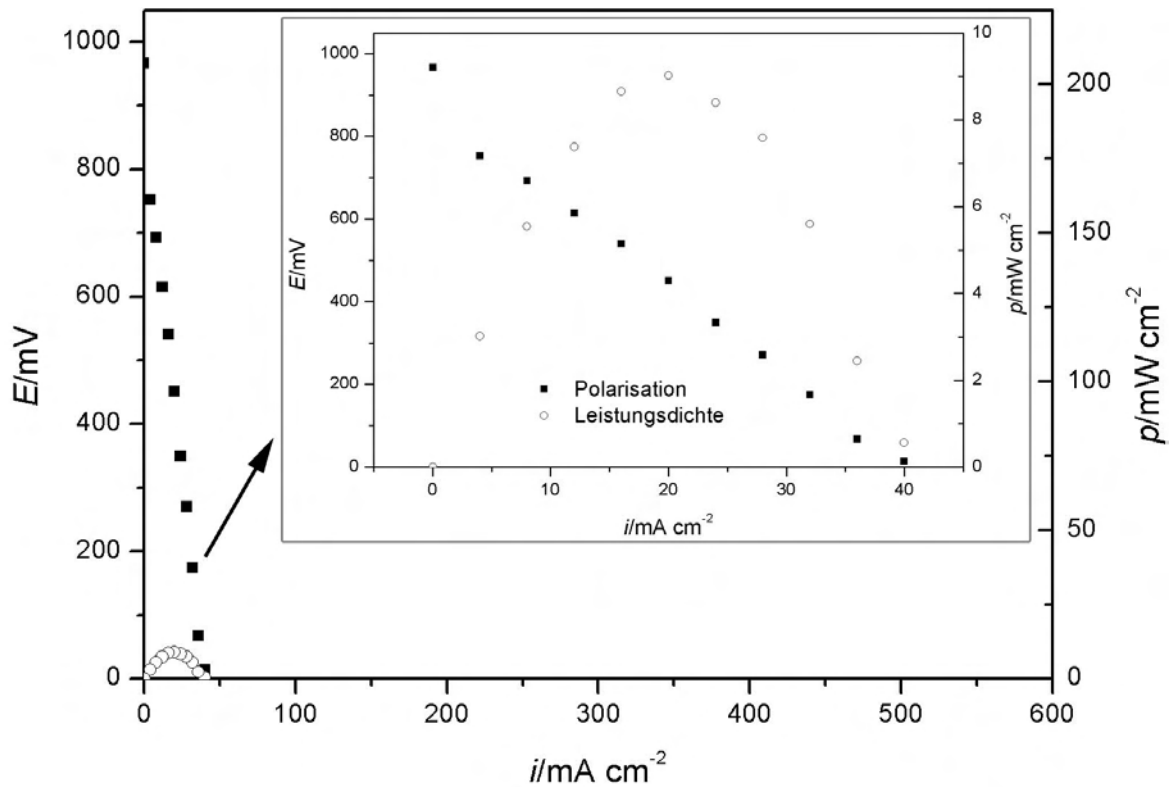


Abbildung 4.4: Polarisationskennlinie und Leistungsdichte der DECAL-MEA.

im Ohmschen Bereich herangezogen werden. In Abbildung 4.4 sind die zugehörige Polarisationskennlinie und Leistungsdichtekurve aufgezeigt. Zum vereinfachten Vergleich mit den beiden anderen MEAs wurden die Kurven im gleichen Stromdichtebereich aufgetragen wie die AB- und die ML-MEA. Zusätzlich wurde eine Auftragung in einem kleineren Stromdichtebereich gewählt, um eine detaillierte Auswertung der Kurven zu ermöglichen.

Im Vergleich zu den beiden anderen MEAs erreicht die DECAL-MEA eine ähnlich hohe Leerlaufspannung von 967 mV. Allerdings beträgt die maximale Stromdichte i_{\max} nur 40 mA cm^{-2} , die maximale Leistungsdichte p_{\max} nur 9 mW cm^{-2} und die mittlere maximale Leistungsdichte $p_{\max, \text{mittel}}$ daher nur 7 mW cm^{-2} . Anhand der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wird geklärt werden, warum die Leistung der DECAL-MEA so gering ist.

Tabelle 4.1: Elektrochemische Leistungsparameter der MEAs.

	AB-MEA	ML-MEA	DECAL-MEA
OCV [mV]	997	1035	967
i_{\max} [mA cm ⁻²]	564	520	40
p_{\max} [mW cm ⁻²]	218	210	9
$p_{\max, \text{mittel}}$ [mW cm ⁻²]	179 ± 22	189 ± 19	7 ± 3

4.1.2 Thermogravimetrische Analyse

Bei der Probenpräparation für die Thermogravimetrische Analyse wird die Masse an aufgebrachtem Katalysator bestimmt. Hierbei zeigt sich, dass bei gleicher Fläche ($A = 4 \text{ cm}^2$) nur 5,2 mg Katalysator bei der ML-MEA im Vergleich zu 13 mg bei der AB-MEA eingesetzt wurden. Dies bedeutet, dass die ML-MEA bei nur 40 % eingesetzter Katalysatormenge einer AB-MEA eine nahezu gleiche maximale Leistungsdichte liefert. Die Thermogravimetrische Analyse der MEAs bestätigt dies. Die Platin-Ausnutzung der AB-MEA beträgt 879 mW mg^{-1} , die Platin-Ausnutzung der ML-MEA hingegen 1962 mW mg^{-1} und ist somit um einen Faktor 2 höher. Die Probenpräparation für die Thermogravimetrische Analyse durch Abkratzen der Elektroden der DECAL-MEA war aufgrund ihrer dichten Elektrodenstruktur nicht möglich. Aus diesem Grund wurde eine Platinausnutzung anhand der theoretischen Beladung und der maximal erreichten Leistung nach Gleichung 4.2 berechnet. Somit ergibt sich eine Platin-Ausnutzung von 90 mW mg^{-1} . Die in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellten strukturellen Untersuchungen mittels REM ermöglichen es, eine Erklärung für die sehr geringe Platinausnutzung zu finden.

In der Literatur wird die Platin-Ausnutzung häufig in % angegeben, wie beispielsweise bei Esmaeilifar *et al.* [119] und Ralph *et al.* [120]. Bei dieser Art der Berechnung der Platin-Ausnutzung wird die elektrochemisch aktive Oberfläche (ESA - *electrochemical surface area*) des eingesetzten Katalysators mittels zyklischer Voltammetrie bestimmt. Zusätzlich wird die Gesamtoberfläche (SA - *surface area*) des Katalysators aus Partikelgröße und Beladung des Katalysators berechnet. Allerdings ist diese Methode ungenau, da eine perfekte Kugelform der Platinpartikel angenommen wird. Alternativ kann die Gesamtoberfläche auch mittels BET bestimmt werden. Die Platin-Ausnutzung wird nun aus dem Verhältnis von ESA zu SA bestimmt und in Prozent angegeben. Esmaeilifar *et al.* [119] erreichen so sogar Platin-Ausnutzungen von $> 120 \%$. Eine auf diese Art bestimmte Platin-Ausnutzung kann jedoch nicht mit der Platin-Ausnutzung verglichen

werden, die über Messungen im Brennstoffzellenteststand ermittelt wurde. Die zyklische Voltammetrie ist eine reine Labormethode, die absolute Genauigkeit verlangt und keinerlei Verunreinigungen im Elektrolyt oder in der Elektrode erlaubt. Im realen Betrieb der Brennstoffzelle sind Verunreinigungen jedoch nicht auszuschließen. So kann es vorkommen, dass ein mit der zyklischen Voltammetrie charakterisierter Katalysator eine sehr gute Platin-Ausnutzung im Labor erreicht, im realen Betrieb jedoch nicht einmal annähernd an diese Werte anknüpfen kann.

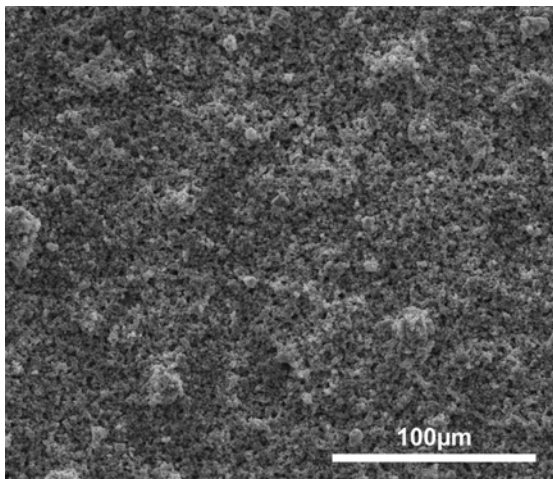
$$\text{Platin-Ausnutzung} = \frac{\text{maximale Leistung}}{\text{Pt-Beladung der Elektrode}} \quad (4.2)$$

4.1.3 Strukturelle Untersuchung mittels REM

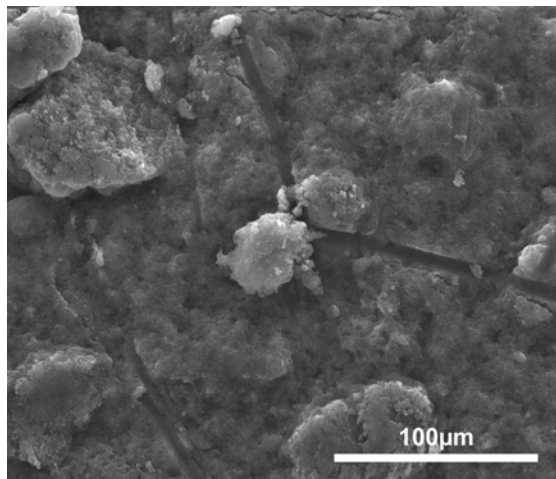
Um den Einfluss der Einzelzelltests unter realitätsnahen Betriebsbedingungen auf die Elektrodenstruktur der MEAs zu untersuchen, wurden von den drei unterschiedlich präparierten MEAs Proben vor und nach dem Einsatz im Brennstoffzellenteststand genommen. Es wurden jeweils zwei MEAs nach jeder Präparationsmethode hergestellt. Aus einer der beiden gleichen MEAs wurde eine BOL-Probe für die strukturellen Untersuchungen entnommen. Die zweite MEA wurde in den Brennstoffzellenteststand eingebaut, wo sie der elektrochemischen Charakterisierung unterzogen wurde. Im Anschluss daran wurde auch von der zweiten MEA eine Probe entnommen.

In Abbildung 4.5 sind zwei Aufsichten auf die Elektrodenoberfläche (Abbildungen 4.5a und 4.5b) sowie vier SE- und BSE-Aufnahmen der AB-MEA-Querschnitte (Abbildungen 4.5c bis 4.5f) dargestellt. Die Querschnittsaufnahmen verleiten zu der Annahme, dass die Elektrodendicke der AB-MEA im Brennstoffzellenbetrieb von $d_{\text{AB, BOL}} = 2,7 \mu\text{m} \pm 0,9 \mu\text{m}$ um mehr als das Zehnfache auf $d_{\text{AB, EOL}} = 40,2 \mu\text{m} \pm 1,3 \mu\text{m}$ zugenommen hat. Bei Betrachtung der Aufsichten auf die Elektrodenoberflächen vor und nach Einsatz im Brennstoffzellenteststand (Abbildungen 4.5a und 4.5b) fällt jedoch auf, dass sich auf der Elektrodenoberfläche der getesteten AB-MEA sehr große Agglomerate mit Durchmessern von mehr als $100 \mu\text{m}$ befinden. In Abbildung 4.6 ist eine BSE-Aufnahme des AB-MEA Querschnitts nach Einsatz in der Brennstoffzelle bei kleinerer Vergrößerung dargestellt. Die beiden Pfeilmarkierungen a (ca. $18 \mu\text{m}$) und b (ca. $45 \mu\text{m}$) zeigen auf, wie groß die Unterschiede in der Elektrodendicke selbst auf einem kleinen Ausschnitt des Querschnitts von nur $270 \mu\text{m}$ Breite ausfallen können. Bei einer MEA-Größe von $5 \times 5 \text{ cm}^2$ können

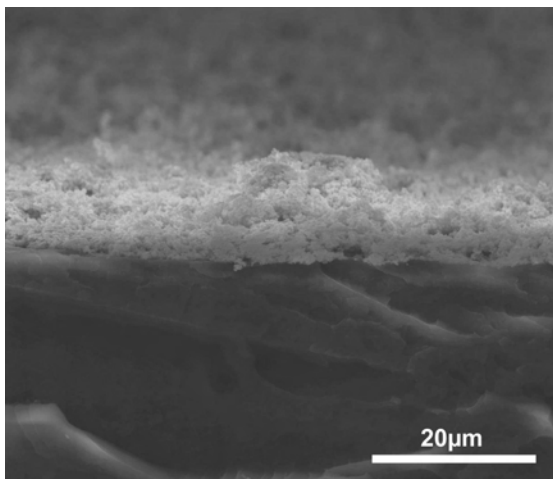
somit sehr viel größere Dickenunterschiede auftreten. Die sehr inhomogene Elektrodendicke der AB-MEA führt zu der Annahme, dass anhand der Elektrodendicken keine Aussagen über eventuell vorhandene Strukturveränderungen getroffen werden können. Auffällig ist jedoch die sehr unterschiedliche Beschaffenheit der Elektrodenoberflächen. Die nicht elektrochemisch charakterisierte AB-MEA weist eine sehr gleichmäßige Oberfläche mit lediglich kleinen Agglomeraten auf (Abbildung 4.5a). Hingegen sind auf der Oberfläche der im Brennstoffzellenteststand gealterten AB-MEA große Agglomerate von mehr als 100 μm zu erkennen (Abbildung 4.5b). Ursache dieser Agglomerate kann die Präparationsmethode sein, da die Airbrush-Pistole nicht in allen Präparationsversuchen homogene Ergebnisse liefert. Eine Änderung der Elektrodenstruktur während des Betriebs in der Brennstoffzelle ist ebenfalls eine denkbare Ursache. So ist es beispielsweise möglich, dass rußgeträgerte Platinpartikel oder während der MEA-Präparation entstandene Katalysatoraggregate nicht fest mit der Elektrode verbunden sind und sich somit auf der Elektrodenfläche bewegen können. Eine Wanderung der Katalysatorpartikel kann beispielsweise durch zu hohe Gasflüsse oder zu hohe Befeuchtung hervorgerufen werden. Die stäbchenförmigen Eindrücke auf der Oberfläche der MEA stammen von der Gasdiffusionslage. Die Betrachtung der Querschnittsaufnahmen der AB-MEA vor Betrieb zeigt eine sehr dünne Elektrodenschicht (Abbildung 4.5c) mit gleichmäßiger Platinverteilung (Abbildung 4.5e). Im Gegensatz dazu weist die Elektrode nach Einsatz in der Brennstoffzelle eine größere Elektrodendicke auf (Abbildung 4.5d). Dieser Effekt kann mit Hilfe der Aufsicht auf die Elektrode (Abbildung 4.5b) erklärt werden. Aufgrund der vielen großen Agglomerate auf der Elektrodenoberfläche ist es schwierig, einen Querschnitt ohne eines dieser Agglomerate zu präparieren. Zusätzlich kann durch ein Quellen des Nafions[®] in der Elektrodenschicht während des Brennstoffzellenbetriebs ein Volumenzuwachs um bis zu 50 % [48] erfolgen, der nicht vollständig reversibel ist. Trotz der großen Unterschiede in der Elektrodendicke ist auch nach dem Brennstoffzellenbetrieb eine homogene Verteilung der Katalysatorpartikel in der Elektrode zu erkennen (Abbildung 4.5f).



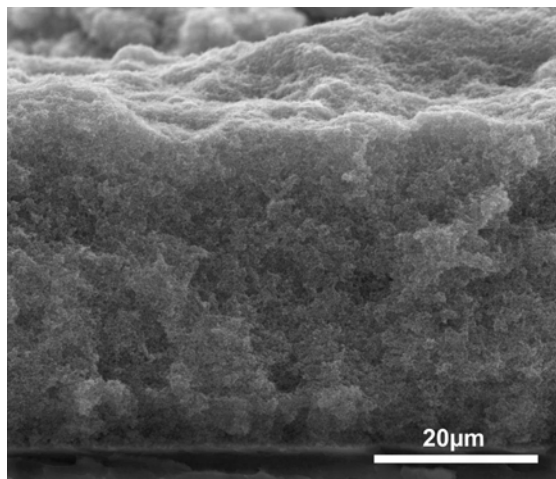
(a) SE-Abbildung AB-MEA BOL (Aufsicht).



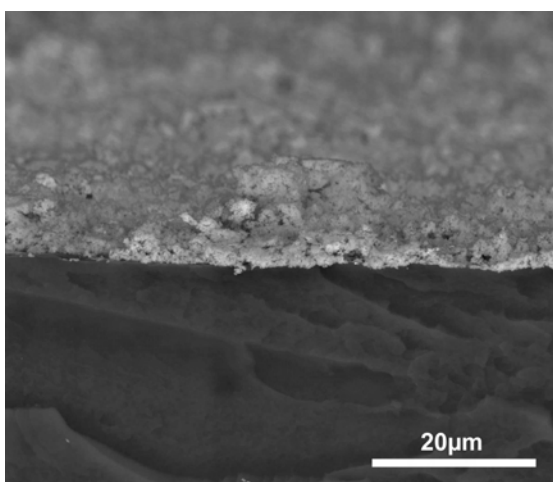
(b) SE-Abbildung AB-MEA EOL (Aufsicht).



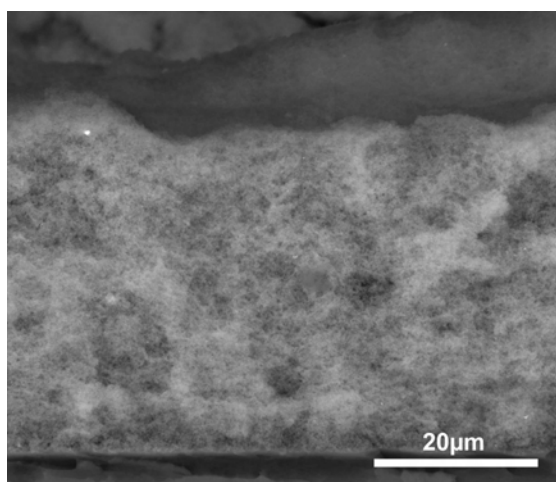
(c) SE-Abbildung AB-MEA BOL.



(d) SE-Abbildung AB-MEA EOL.



(e) BSE-Abbildung AB-MEA BOL.



(f) BSE-Abbildung AB-MEA EOL.

Abbildung 4.5: REM-Aufnahmen der AB-MEA vor und nach Einsatz im Brennstoffzellenteststand für 200 Betriebsstunden.

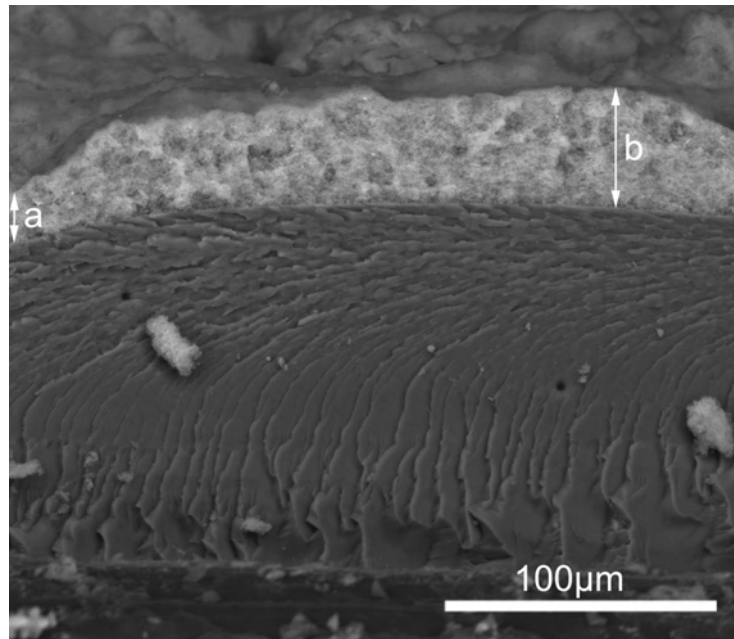
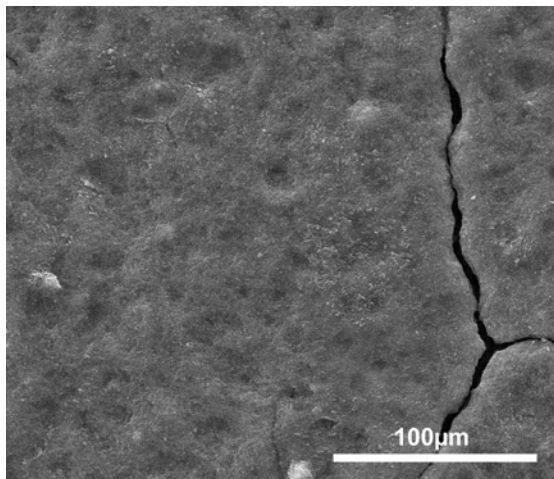


Abbildung 4.6: Unterschiede in der Elektrodendicke der AB-MEA.

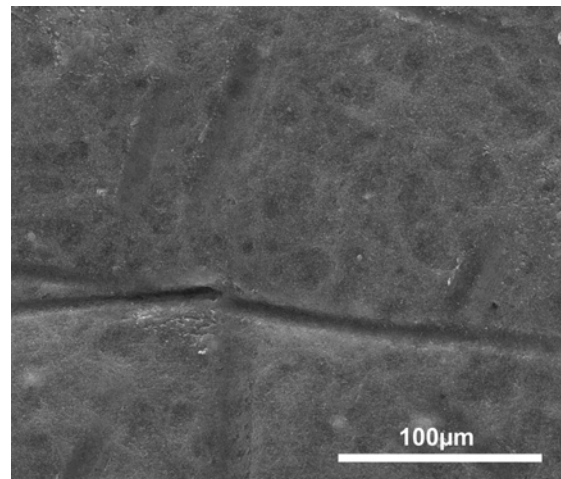
Die REM-Aufnahmen der ML-MEA sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Dabei zeigen die Abbildungen 4.7a und 4.7b Aufsichten auf die Elektrodenstruktur vor und nach Einsatz im Brennstoffzellenteststand. In den Abbildungen 4.7c bis 4.7f sind SE- und BSE-Aufnahmen der ML-MEA-Querschnitte dargestellt. Im Gegensatz zur AB-MEA weisen beide Elektrodenoberflächen eine große Homogenität mit nur wenigen sehr kleinen Agglomeraten auf (Abbildungen 4.7a und 4.7b). Ebenso wie bei der AB-MEA sind auf der Oberfläche der ML-MEA nach dem Brennstoffzellenbetrieb Eindrücke der GDL zu erkennen (Abbildung 4.7b). Der in der nicht im Brennstoffzellenteststand getesteten Elektrode vorhandene Riss kann durch zu hohe Verdunstungsraten der Katalysator-tinte bei der Präparation über das ML-Verfahren entstanden sein. Eine weitere Möglichkeit zur Erklärung des Risses ist ein Biegen der MEA beim Herauslösen aus der Sprühmatrize nach der Präparation. Beim Vergleich der Elektrodenquerschnitte vor und nach Betrieb in der Brennstoffzelle lassen sich keine Änderungen feststellen. Sowohl die Struktur der beiden Elektroden (Abbildungen 4.7c und 4.7d) als auch die Platinverteilung innerhalb der Elektrode (Abbildungen 4.7e und 4.7f) sind vor und nach Betrieb sehr homogen. Darüber hinaus sind die Elektrodendicken bei den beiden Elektroden nahezu identisch: Die Elektrodendicke der ML-MEA vor Einsatz in der Brennstoffzelle betrug $d_{\text{ML, BOL}} = 22,4 \mu\text{m} \pm 1,9 \mu\text{m}$. Nach Einsatz in der Brennstoffzelle betrug die Elektrodendicke $d_{\text{ML, EOL}} = 25,2 \mu\text{m} \pm 1,0 \mu\text{m}$. Beide Elektroden zeigen eine leichte Delamination von der Mem-

bran. Dies lässt sich jedoch durch die Probenpräparation mittels Brechen in flüssigem Stickstoff und die dabei auf die Probe einwirkenden Biegekräfte erklären.

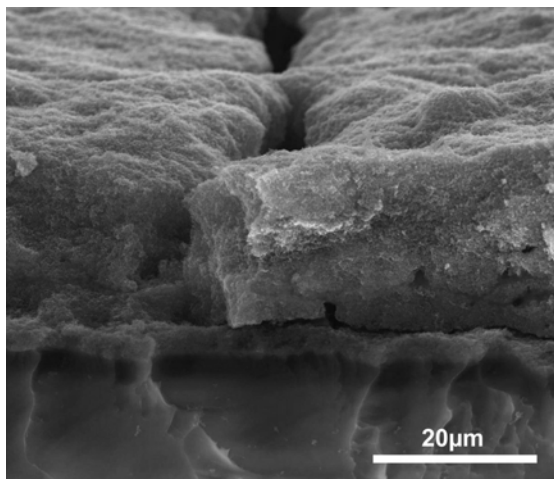
Die REM-Abbildungen der DECAL-MEAs vor und nach Betrieb in der Brennstoffzelle sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Große Unterschiede in der Struktur der Elektrodenoberflächen verglichen mit den Oberflächen der AB- und ML-MEA sind in den Abbildungen 4.8a und 4.8b zu erkennen. Im Gegensatz zu den Elektroden der AB- und ML-MEA erscheint die DECAL-Elektrode wesentlich dichter. Dies kann als Erklärung für die sehr schlechten Leistungsdaten der DECAL-MEA in den Brennstoffzellentests herangezogen werden. Auch bei den DECAL-MEAs sind Agglomerate auf den Elektrodenoberflächen zu erkennen. Beim Herstellungsprozess wurden diese jedoch durch das Heißpressen flach gedrückt. Die Elektrodenoberfläche der im Brennstoffzellentest betriebenen DECAL-MEA weist im Gegensatz zur BOL DECAL-MEA Risse auf. Erklären lassen sich diese durch die sehr dichte Elektrodenstruktur, die in den Querschnittabbildungen (Abbildungen 4.8c bis 4.8f) sehr gut zu erkennen ist. Während des Betriebs in der Brennstoffzelle wird befeuchteter Wasserstoff auf die Anodenseite gegeben, um eine Protonenleitfähigkeit der Nafion[®]-Membran zu gewährleisten. Durch die Wasserzufuhr quillt die Nafion[®]-Membran um bis zu 50 % [48]. Dies wurde mit Hilfe des ESEMs bestimmt und wird in Kapitel 4.2.1 genauer beschrieben. Eine geringe Menge Nafion[®]-Ionomer wird während der Präparation auch der DECAL-Elektrode beigelegt. Aufgrund der starken Komprimierung der Elektrodenstruktur während des Heißpressens und des großen Unterschieds im Nafion[®]-Gehalt zwischen Membran und Elektrode kommt es im Betrieb bei befeuchteter und damit vollständig gequollener Membran zu Spannungen in der Elektrode. Diese führen zu irreversiblen Rissen, die selbst bei Trocknung der MEA nach Betrieb in der Brennstoffzelle vorhanden bleiben. Der Vergleich der Querschnitte der beiden MEAs vor und nach Betrieb in der Brennstoffzelle zeigt, dass die Elektrodendicke (Elektrodendicke DECAL-MEA BOL: $d_{\text{DECAL, BOL}} = 5,7 \mu\text{m} \pm 1,0 \mu\text{m}$, Elektrodendicke DECAL-MEA EOL: $d_{\text{DECAL, EOL}} = 6,9 \mu\text{m} \pm 1,0 \mu\text{m}$) sich wie bereits bei der ML-MEA nicht stark verändert hat. Allgemein kann festgehalten werden, dass die BOL- und EOL-DECAL-MEA eine sehr dichte Elektrodenstruktur sowie eine homogene Platinverteilung aufweisen.



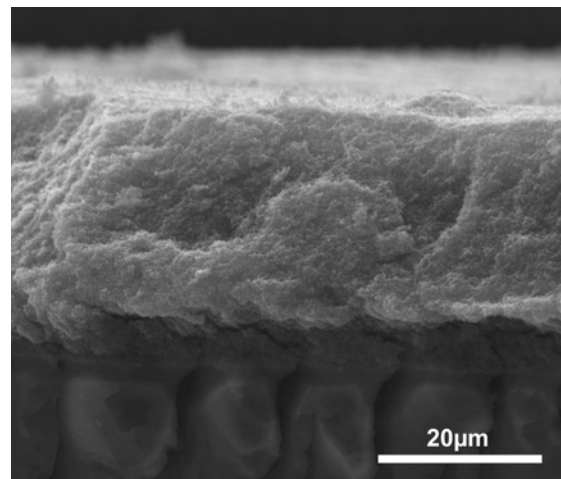
(a) SE-Abbildung ML-MEA BOL (Aufsicht).



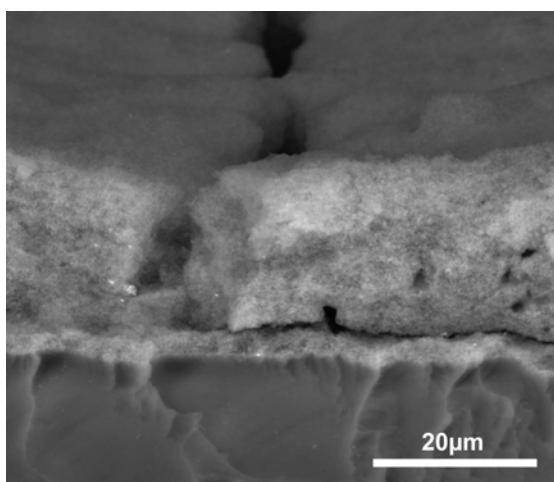
(b) SE-Abbildung ML-MEA EOL (Aufsicht).



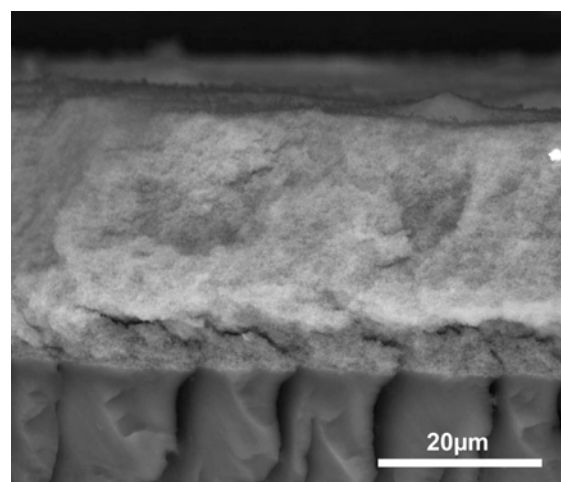
(c) SE-Abbildung ML-MEA BOL.



(d) SE-Abbildung ML-MEA EOL.

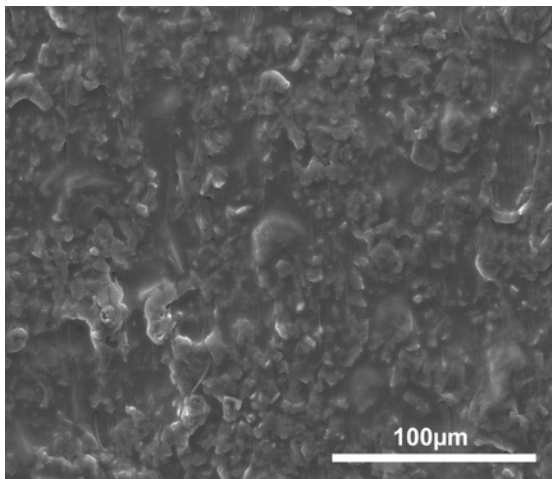


(e) BSE-Abbildung ML-MEA BOL.

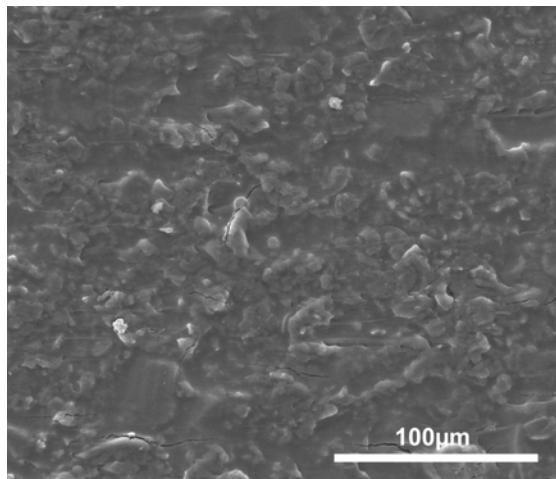


(f) BSE-Abbildung ML-MEA EOL.

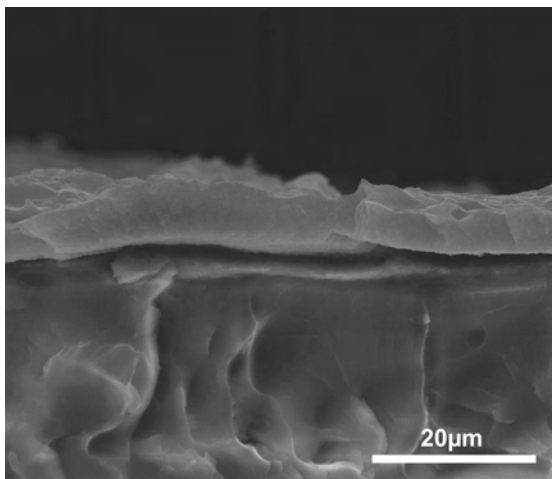
Abbildung 4.7: REM-Aufnahmen der ML-MEA vor und nach Einsatz im Brennstoffzellenteststand für 200 Betriebsstunden.



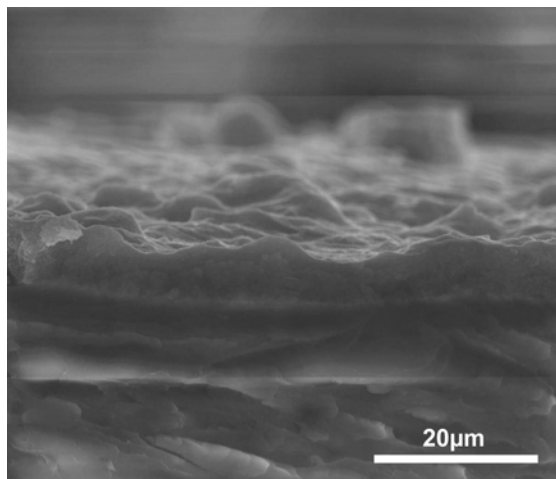
(a) SE-Abbildung DECAL-MEA BOL (Aufsicht).



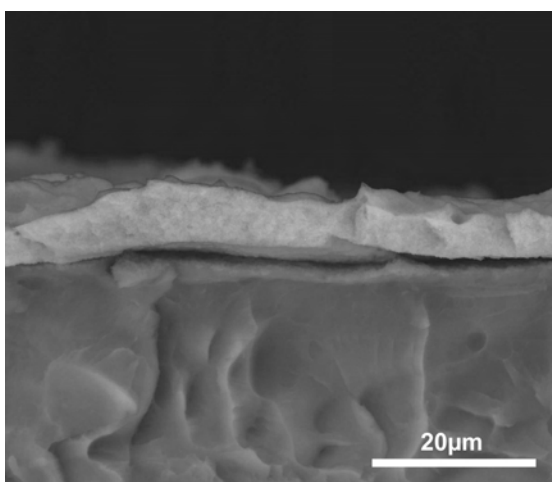
(b) SE-Abbildung DECAL-MEA EOL (Aufsicht).



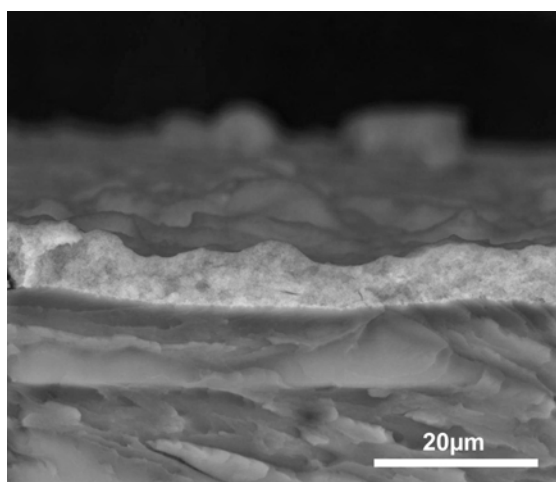
(c) SE-Abbildung DECAL-MEA BOL.



(d) SE-Abbildung DECAL-MEA EOL.



(e) BSE-Abbildung DECAL-MEA BOL.



(f) BSE-Abbildung DECAL-MEA EOL.

Abbildung 4.8: REM-Aufnahmen der DECAL-MEA vor und nach Einsatz im Brennstoffzellenteststand für 200 Betriebsstunden.

4.2 Untersuchungen zum Wasserhaushalt mittels ESEM

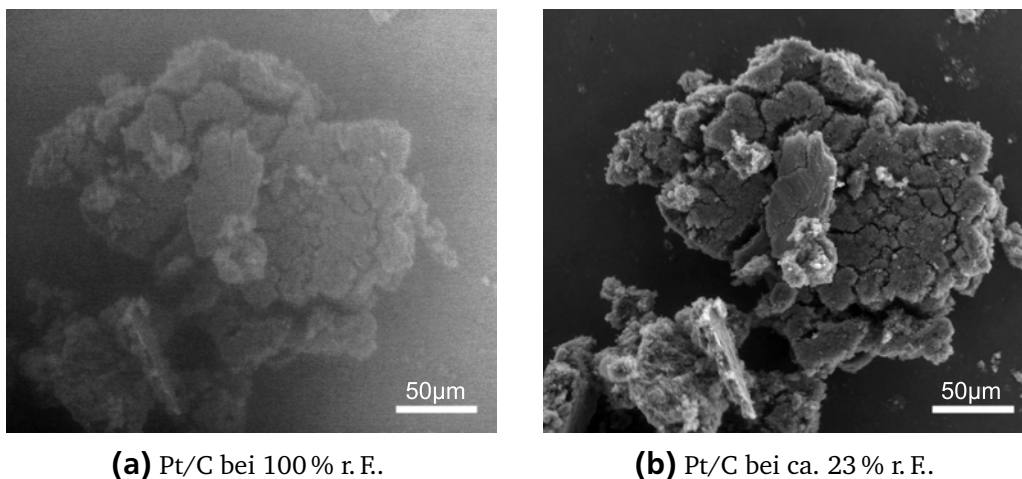
In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchung des Wasserhaushaltes in der PEM-Brennstoffzelle mittels des ESEMs dargelegt. Das ESEM ermöglicht es, einige der Betriebsparameter einer Brennstoffzelle nachzuempfinden und mögliche Strukturänderungen der MEAs oder hydrophobe und hydrophile Eigenschaften der Elektroden mit einem Elektronenmikroskop zu beobachten. Es bietet somit eine quasi in-situ Möglichkeit zur Charakterisierung der MEAs. Zu Beginn des Kapitels wird erst die Charakterisierung der Einzelkomponenten der MEAs (rußgeträgerter Platinkatalysator, Nafion[®]-Membran) dargestellt. Im Anschluss an diese Charakterisierungen folgen Untersuchungen hinsichtlich des Beginns der Wasserbildung, des Modells der Wasserbildung und der Hydrophobizität der MEAs.

4.2.1 Untersuchung der Einzelkomponenten der MEAs

Kohlenstoffgeträgerter Platinkatalysator

Der rußgeträgerte Platinkatalysator (Pt/C) wurde in einem ESEM-Feuchteversuch, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, untersucht. Während des Versuchs konnte keine Wasserbildung auf dem Katalysator beobachtet werden. In Abbildung 4.9 ist der rußgeträgerte Platinkatalysator bei 100 % r. F. (Abbildung 4.9a) und bei ca. 23 % r. F. (Abbildung 4.9b) dargestellt. Die sehr schlechte Bildqualität in Abbildung 4.9a zeigt das Vorhandensein von Wasserdampf in der Probenkammer an, jedoch ist keine Wasserbildung auf der Oberfläche des Katalysatoraggregats zu erkennen. Während des Experiments kann die Entwicklung einiger Wassertropfen auf dem sich im Hintergrund befindlichen Probenhalter beobachtet werden. Aus dem Vergleich der beiden Abbildungen wird ersichtlich, dass der ESEM-Feuchteversuch die Struktur des rußgeträgerten Platinkatalysators nicht signifikant verändert.

Zusätzlich zur Untersuchung des rußgeträgerten Platinkatalysators wurde ein rußgeträgerter Rutheniumkatalysator (Ru/C) mittels ESEM charakterisiert. Dieser Versuch wurde durchgeführt, da rußgeträgerte Rutheniumkatalysatoren häufig zusätzlich zum rußgeträgerten Platinkatalysator auf der Anodenseite der Direktmethanolbrennstoffzelle eingesetzt werden. Rutheniumkatalysatoren werden hinzugefügt, da sie der Kohlenstoffmonoxidvergiftung des Platinkatalysators entgegenwirken. Der genutzte Effekt wird bifunktioneller Mechanismus genannt [121]. Beim bifunktionellen Mechanismus adsor-



(a) Pt/C bei 100 % r. F.

(b) Pt/C bei ca. 23 % r. F.

Abbildung 4.9: ESEM-Aufnahmen des rußgetragenen Platinkatalysators auf einem Siliziumsubstrat bei unterschiedlichen relativen Feuchten in der Probenkammer.

biert ein Hydroxidion am Ruthenium und kann so zur Oxidation des fest am Platin adsorbierten Kohlenstoffmonoxids zu Kohlenstoffdioxid genutzt werden. Das Kohlenstoffdioxid desorbiert anschließend von der Platinoberfläche und gibt diese somit wieder frei. In Abbildung 4.10 ist der rußgetragene Rutheniumkatalysator vor (6 % r. F.), während (100 % r. F.) und nach (6 % r. F.) dem ESEM-Versuch abgebildet. In dieser Abbildung wird gezeigt, dass die Wasserbildung hauptsächlich an kleinen Katalysatorpartikeln und nicht am zentralen großen Katalysatorpartikel stattfindet (Abbildung 4.10b). Dies lässt sich durch die relativ geringe Wärmeleitfähigkeit des Rußes und den Versuchsaufbau begründen: Die Temperaturänderung der Proben wird ausschließlich durch das Peltierelement unterhalb der Proben gewährleistet. Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit von Luft, die zusätzlich bei sinkendem Druck kleiner wird, ist die unmittelbare Umgebung des Peltierelements kälter als der Rest der Probenkammer. Dies führt bei diesem Versuch zu dem Effekt, dass kleine Katalysatorpartikel nicht nur direkt durch das Peltierelement, sondern auch indirekt über die Luft gekühlt werden können. Darüber hinaus beschränken die vergleichsweise große Masse und geringe Wärmeleitfähigkeit der großen Katalysatorpartikel die Abkühlung dieser. Zusätzlich kann mit Hilfe der Abbildung 4.10 gezeigt werden, dass die Katalysatorpartikel keine strukturelle Veränderung nach Durchführung des ESEM-Experimentes (Abbildung 4.10c) im Vergleich zu Beginn des Experimentes (Abbildung 4.10a) aufweisen.

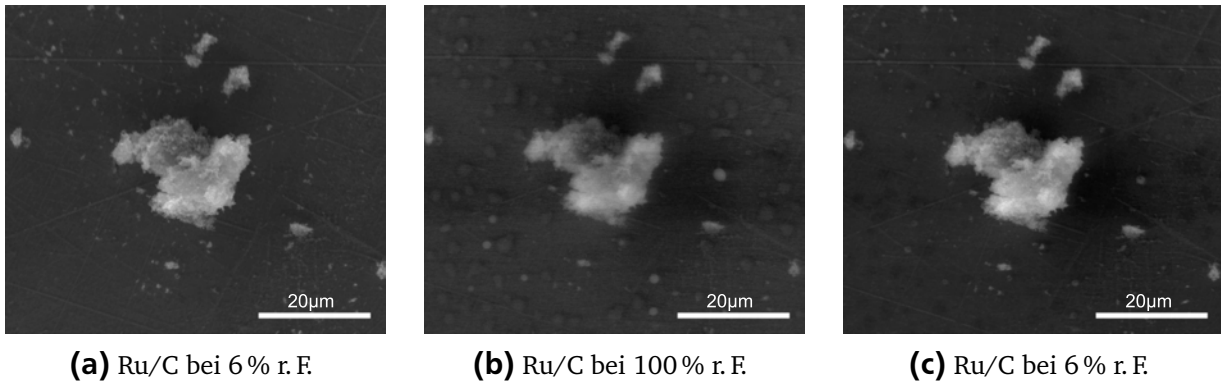
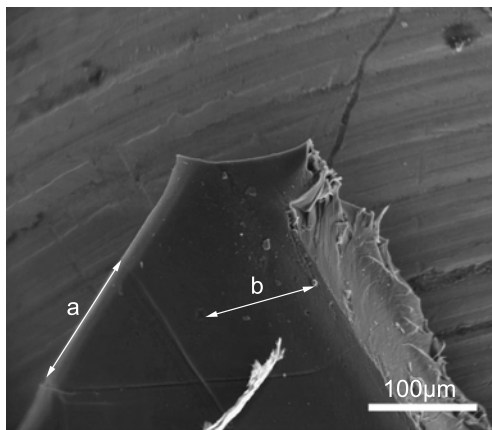


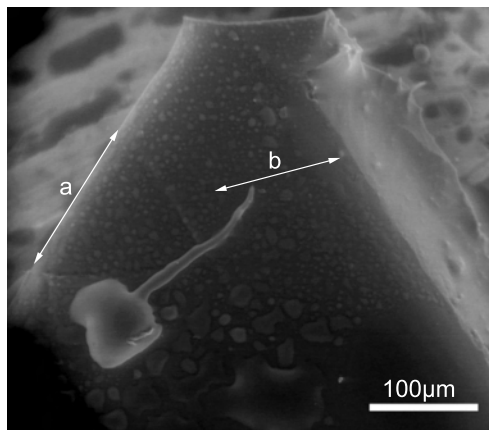
Abbildung 4.10: ESEM-Aufnahmen des rußgetragenen Rutheniumkatalysators auf einem Siliziumwafer vor, während und nach dem ESEM-Versuch.

Nafion[®]-Membran

Die Nafion[®]-Membran soll in Feuchteversuchen hinsichtlich ihres Quellverhaltens untersucht werden. In Abbildung 4.11 ist eine Nafion[®]-Membran bei 6 % r. F. und 100 % r. F. dargestellt. Eine Abbildung der Membran bei ca. 0 % r. F. ist nicht möglich, da der GSE-Detektor erst ab einem Probenkammerdruck von ca. 0,3 mbar Abbildungen mit ausreichendem Kontrast erzeugen kann. Die Abbildung der Nafion[®]-Membran bei 100 % relativer Feuchte (Abbildung 4.11b) zeigt im Vergleich zur Abbildung der Nafion[®]-Membran bei 6 % r. F. (4.11a) eine deutliche Verschiebung sowie eine Quellung des abgebildeten Membranstücks. Zusätzlich kann eine vermehrte Bildung von Wassertropfen auf der Membranoberfläche beobachtet werden. Die beiden Pfeilmarkierungen a und b in Abbildung 4.11 zeigen die Strecken an, die zur Bestimmung der Quellung vermessen wurden. Da ein Ausmessen von Strecken auf der Nafion[®]-Membran ausschließlich an prägnanten Stellen auf der Oberfläche möglich ist, konnten keine senkrecht zueinander stehenden Strecken ausgemessen werden. In Tabelle 4.2 sind die ausgemessenen Strecken aufgelistet. Daraus ergibt sich eine Quellung von maximal 15 %. Dies entspricht jedoch nur der Quellung in einer Richtung; bei Betrachtung des kompletten Volumens ergibt sich somit eine Gesamtquellung von bis zu 45 %. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem Wert von 50 %, den Elliott *et al.* [48] bestimmt haben.



(a) Nafion®-Membran bei 6 % r. F.

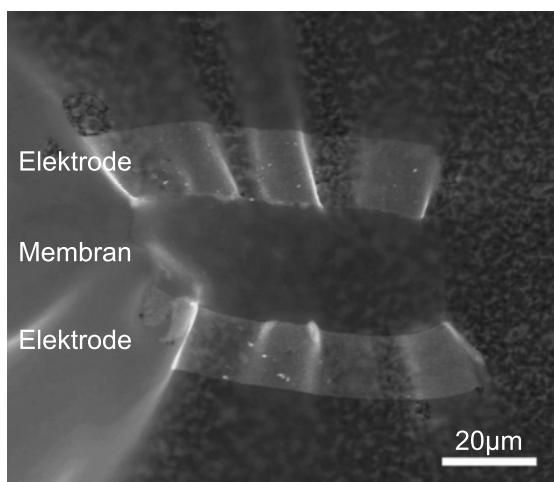


(b) Nafion®-Membran bei 100 % r. F.

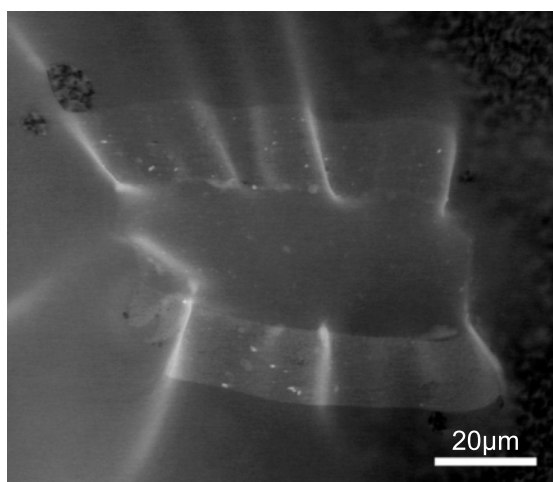
Abbildung 4.11: ESEM-Aufnahmen der Nafion®-Membran bei unterschiedlichen relativen Feuchten in der Probenkammer.

Tabelle 4.2: Bestimmung des Quellungsgrades einer Nafion®-Membran.

	Strecke a	Strecke b
Nafion®-Membran bei 6 % r. F.	128,6 μm	104,5 μm
Nafion®-Membran bei 100 % r. F.	146,5 μm	120,4 μm
Quellung	13,9 %	15,2 %



(a) Dünnschnitt einer Airbrush-MEA bei 9 % r. F.



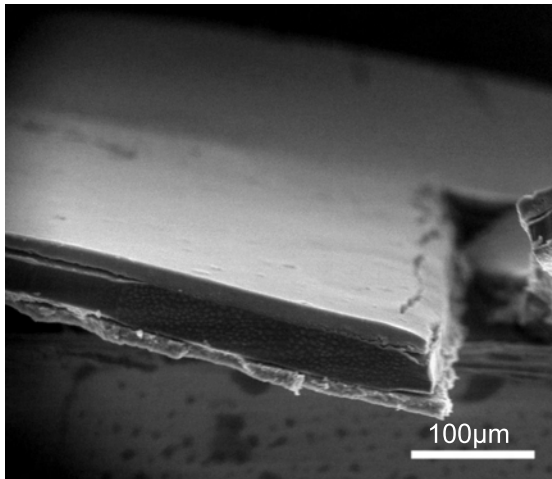
(b) Dünnschnitt einer Airbrush-MEA bei 100 % r. F.

Abbildung 4.12: ESEM-Aufnahmen der Ultramikrotomie-Dünnschnitt der Airbrush-MEA bei 9 % und 100 % r. F. in der Probenkammer.

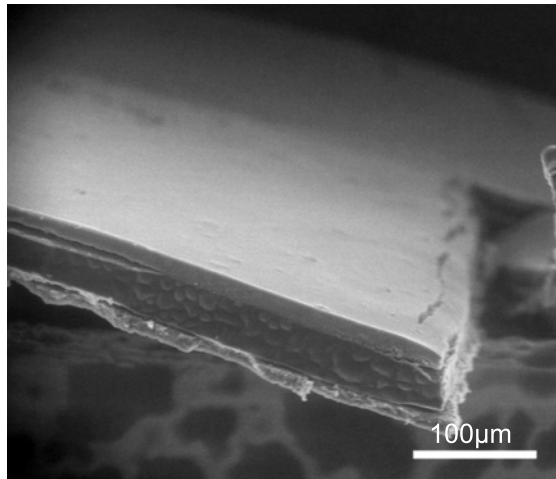
4.2.2 Untersuchung der MEAs

Nachdem die Einzelkomponenten der MEAs hinsichtlich ihres Verhaltens unter realitätsnahen Bedingungen im ESEM untersucht wurden und ein Quellen der Nafion[®]-Membran von bis zu 45 % bei 100 % r.F. bestimmt werden konnte, wurden die drei MEAs mittels des ESEMs charakterisiert. Die Untersuchung der Ultramikrotomie-Dünnschnitte der MEAs zeigt, dass diese Probenpräparation für ESEM-Untersuchungen nicht geeignet ist. Durch die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten bei Feuchte des Nafions[®] und des bei der Probenpräparation verwendeten Epoxidharzes kann ein Faltenwurf des MEA-Dünnschnitts beobachtet werden (Abbildung 4.12a). Aufgrund dieses Faltenwurfs ist der benötigte thermische Kontakt zum Probenhalter nicht gegeben, der benötigt wird, um den Dünnschnitt auf die für den ESEM-Versuch gewünschte Temperatur abzukühlen. Eine Bildung von Wassertropfen auf der Oberfläche des MEA-Dünnschnitts konnte auch bei 100 % r.F. nicht beobachtet werden (Abbildung 4.12b).

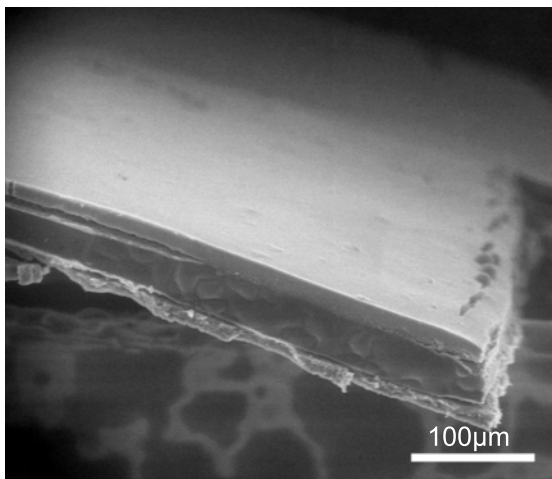
Die Untersuchung der in flüssigem Stickstoff gebrochenen MEAs zeigt, dass bei allen MEAs im gleichen Bereich der relativen Feuchte (bis $\sim 80\%$ r.F.) das Quellen der Nafion[®]-Membran abgeschlossen ist und erst bei vollständig gequollener Nafion[®]-Membran die Bildung von Wassertropfen an der Membran- und Elektrodenoberfläche einsetzte. Als Beispiel für den Ablauf eines ESEM-Feuchteversuchs ist in den Abbildungen 4.13a bis 4.13f der Querschnitt einer DECAL-MEA im ESEM zwischen 80 % r.F. und 100 % r.F. dargestellt. Bis zu einer relativen Feuchte von ca. 80 % wird der in der Kammer vorhandene Wasserdampf von der Nafion[®]-Membran absorbiert. Ist die Nafion[®]-Membran vollständig gesättigt, beginnt die Bildung von Wassertropfen an den vorliegenden Oberflächen. In Abbildung 4.13a können erste Wassertropfen auf der Nafion[®]-Membran beobachtet werden. Bei steigender relativer Feuchte (Abbildung 4.13b) wachsen diese Tropfen zunächst, bevor erste Wassertropfen auf der Elektrodenoberfläche gebildet werden (Abbildung 4.13c). Nach ca. 30 Sekunden bei gleichbleibender relativer Feuchte werden weitere Tropfen gebildet. Die bereits vorhandenen Tropfen wachsen weiter, bis sich ein Gleichgewichtszustand zwischen dem Dampfdruck des Tropfens und dem in der Kammer einstellt (Abbildung 4.13d). Die Tropfen auf der Nafion[®]-Membran wachsen stetig. Weiteres Erhöhen des Wasserdampfdrucks und damit der relativen Feuchte in der Probenkammer auf ca. 99 % r.F. führt zu weiterem Wachstum der Tropfen, jedoch bilden sich keine neuen Tropfen (Abbildung 4.13e). Bei vollständiger Sättigung (100 % r.F.) wachsen die Tropfen weiter, die Querschnittsfläche der MEA ist nahezu vollständig von Wasser bedeckt (Abbildung 4.13f).



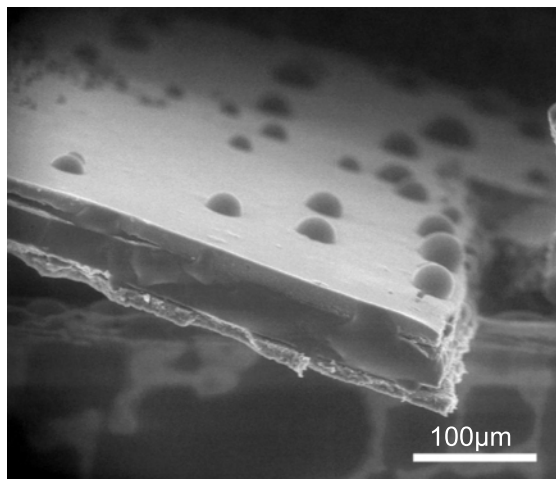
(a) DECAL-MEA bei 80 % r. F.



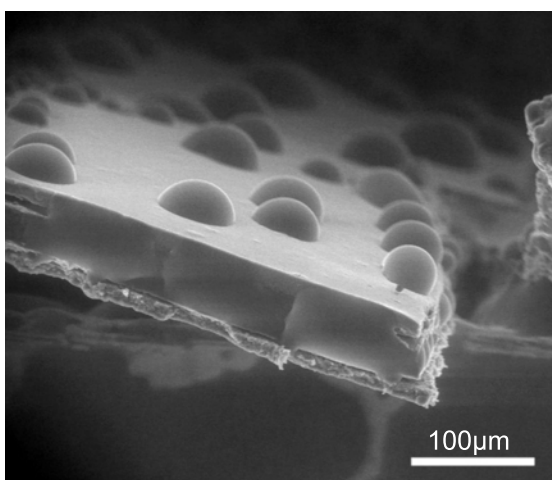
(b) DECAL-MEA bei 95 % r. F.



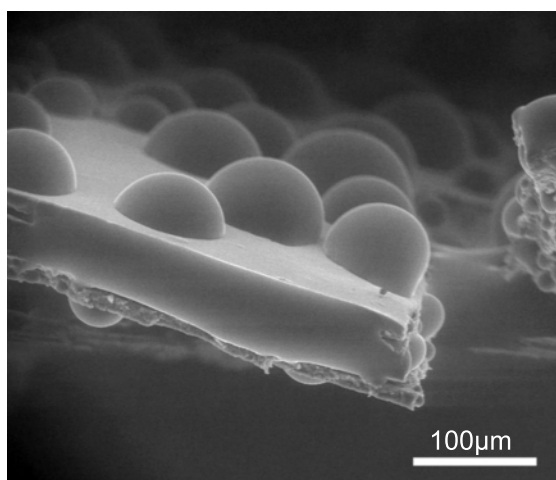
(c) DECAL-MEA bei 97 % r. F.



(d) DECAL-MEA bei 97 % r. F.

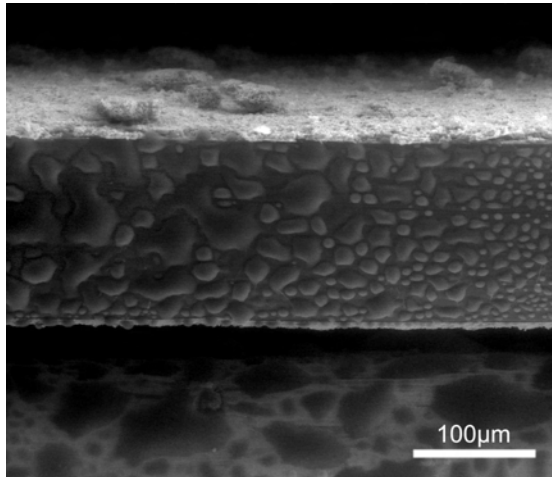


(e) DECAL-MEA bei 99 % r. F.

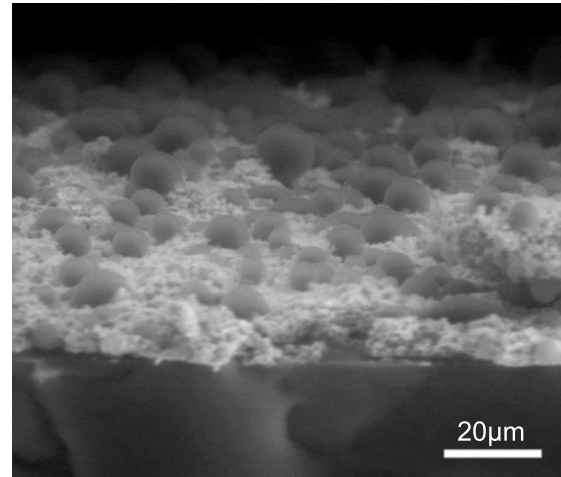


(f) DECAL-MEA bei 100 % r. F.

Abbildung 4.13: ESEM-Aufnahmen der DECAL-MEA bei ansteigender relativer Feuchte in der Probenkammer.

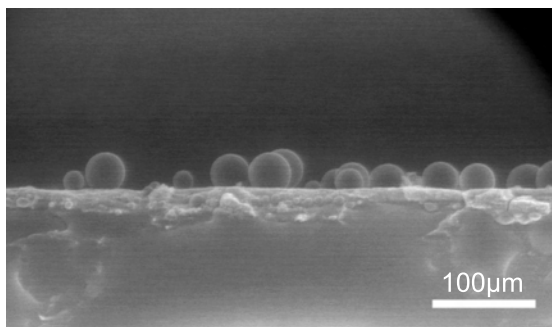


(a) AB-MEA bei 100 % r. F.

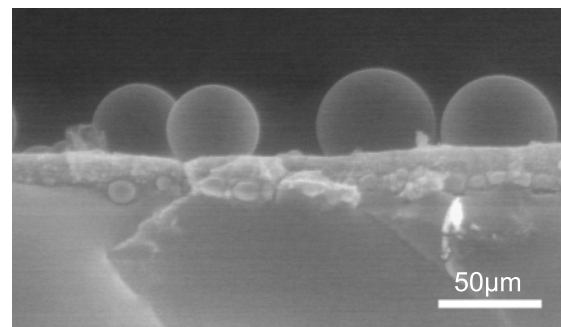


(b) AB-MEA bei 100 % r. F.

Abbildung 4.14: ESEM-Aufnahmen der AB-MEA bei 100 % r. F. in der Probenkammer.



(a) ML-MEA bei 100 % r. F.

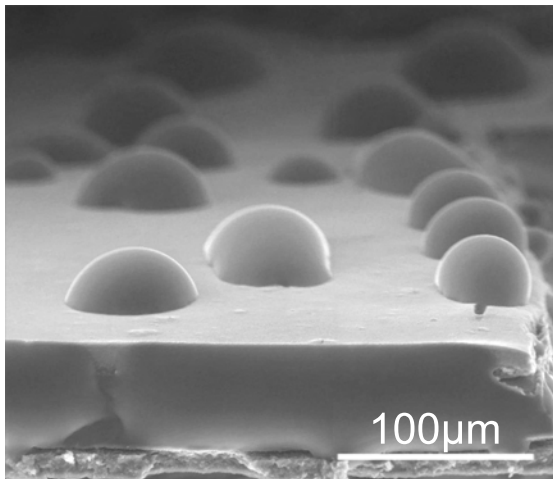


(b) ML-MEA bei 100 % r. F.

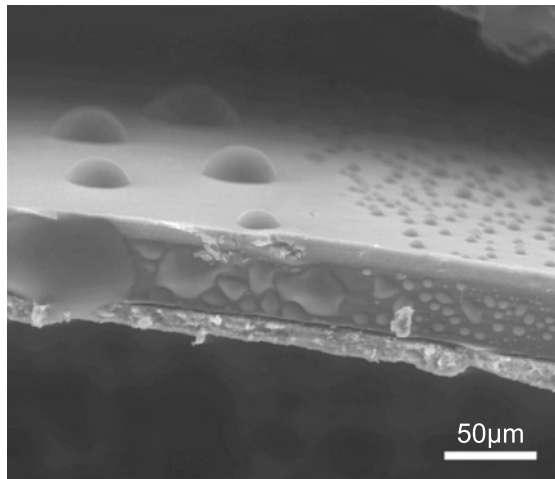
Abbildung 4.15: ESEM-Aufnahmen der Multilayer-MEA bei 100 % r. F. in der Probenkammer.

Die Erhöhung der relativen Feuchte in der Probenkammer führt somit zu einer Tropfenbildung auf der Nafion[®]-Membran und Elektrode. In Abbildung 4.14 ist der Querschnitt einer AB-MEA bei 100 % r. F. bei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Deutlich sind Wassertropfen auf der Nafion[®]-Membran (Abbildung 4.14a) und auf der Elektrodenoberfläche (Abbildung 4.14b) zu erkennen. Die Wassertropfen auf der Elektrodenoberfläche weisen eine nahezu sphärische Form auf.

Die ESEM-Aufnahmen der ML-MEA bei 100 % r. F. sind in Abbildung 4.15 dargestellt. Ebenso wie bei der AB-MEA sind Wassertropfen auf der Oberfläche der Nafion[®]-Membran und der Elektrode zu erkennen. Die ESEM-Aufnahme der ML-MEA bei höherer Vergrößerung (Abbildung 4.15b) zeigt deutlich, dass auch diese Wassertropfen eine annähernd kugelförmige Form ausbilden.



(a) DECAL-MEA bei 100 % r. F.



(b) DECAL-MEA bei 100 % r. F.

Abbildung 4.16: ESEM-Aufnahmen der DECAL-MEA bei 100 % r. F. in der Probenkammer.

Im Gegensatz zu den beiden anderen MEAs weisen die Tropfen auf der DECAL-MEA (Abbildung 4.16) eine eher flache Form auf. Dies deutet auf eine geringere Hydrophobizität der mittels des DECAL-Verfahrens präparierten MEA hin. In Abbildung 4.16a ist am rechten Rand ein Riss in der Elektrode zu erkennen, an dem sich bevorzugt Wassertropfen bilden. Der Einfluss der Energie des Elektronenstrahls und der damit in die Elektrode eingetragenen Wärme wird in Abbildung 4.16b deutlich. Die linke Hälfte der Abbildung wurde dauerhaft mit Elektronen bestrahlt, wohingegen die rechte Hälfte der Abbildung erst für diese ESEM-Aufnahme mit Elektronen bestrahlt wurde. Dies zeigt, dass auf nicht bestrahlten Oberflächen eher kleine und fein verteilte Wassertropfen gebildet werden, wohingegen sich auf bestrahlten Oberflächen eher große, dafür aber weniger Wassertropfen bilden.

Erste Überlegungen zur Tropfenbildung an der Elektrodenoberfläche führten zu dem Modell, dass die Nafion[®]-Membran den in der Probenkammer vorhandenen Wasserdampf so lange absorbiert, bis sie zu 100 % gesättigt ist. Sobald dieser Zustand erreicht ist, wird das Wasser durch Kapillarkräfte in den Porenkanälen der Elektroden an die Elektrodenoberfläche transportiert (Modell I). In Abbildung 4.17 ist dieses sowie ein zweites Modell skizziert. In diesem zweiten Modell wird angenommen, dass die Nafion[®]-Membran wiederum bis zur vollständigen Sättigung quillt und dass ab diesem Zeitpunkt der Wasserdampf in der Probenkammer an der Elektrodenoberfläche - und hier bevorzugt an den Ausgängen der Porenkanäle und an sonstigen Fehlstellen (z.B. Risse) - kondensiert (Modell II). Abbildung 4.18 zeigt einen Riss in der Oberfläche der

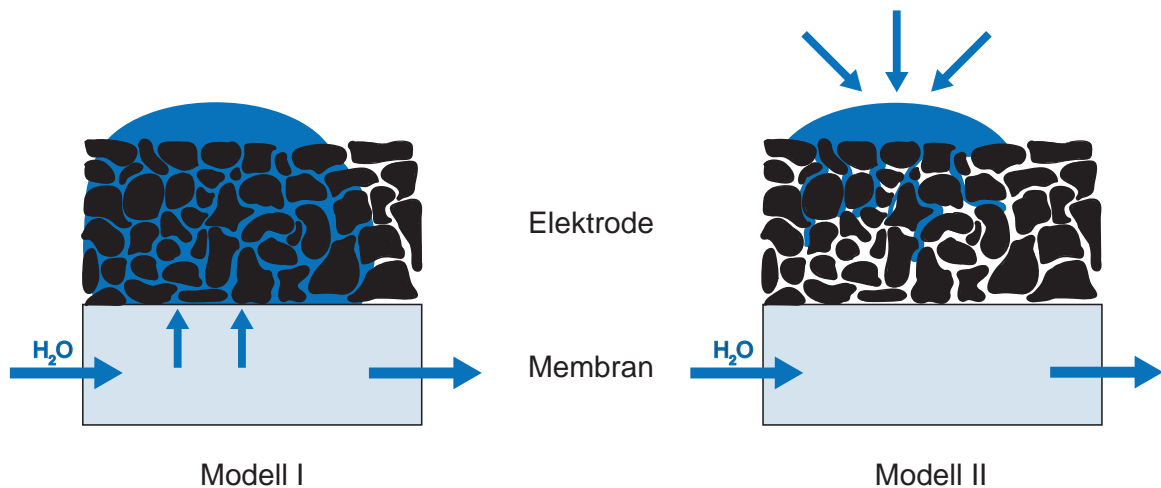


Abbildung 4.17: Mögliche Modelle zur Wasserbildung auf der Elektrodenoberfläche einer MEA.

DECAL-MEA mit einem Tropfenabdruck. Während des ESEM-Versuchs bildete sich an dieser Stelle ein Wassertropfen.

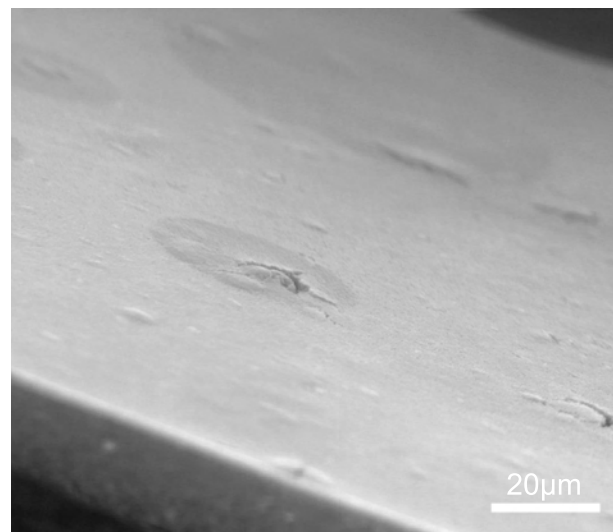


Abbildung 4.18: ESEM-Aufnahme eines Risses mit Tropfenabdruck auf der Elektrode der DECAL-MEA nach einem ESEM-Versuch.

Zur Überprüfung der beiden Modelle wurde ein ESEM-Versuch an einer wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben präparierten Modellelektrode auf einem Glassubstrat durchgeführt (Abbildung 4.19). Bei diesem Versuch konnte gezeigt werden, dass sich Wassertropfen auf der Elektrodenoberfläche bilden, obwohl keine Nafion[®]-Membran vorhanden ist, die Wasserdampf aus der Probenkammer absorbieren und durch die Porenkanäle an die Elektrodenoberfläche abgeben kann. Um einen Vergleich zu realen MEAs ziehen zu können,

wurden zusätzlich zu den bereits vorher aufgeführten Querschnittsaufnahmen (Abbildungen 4.13, 4.14, 4.15) Aufsichten der MEAs im ESEM-Betrieb aufgenommen. Anhand der Aufsichten der AB-MEA (Abbildung 4.20a) und der DECAL-MEA (Abbildung 4.20b) kann gezeigt werden, dass sich die Bildung der Tropfen auf der Modellelektrode (Abbildung 4.19) von diesen nicht unterscheidet. Dies verdeutlicht, dass Modell II den Mechanismus der Wasserbildung auf der Elektrodenoberfläche besser beschreibt und es sich bei der Wasserbildung um Kondensationseffekte handelt.

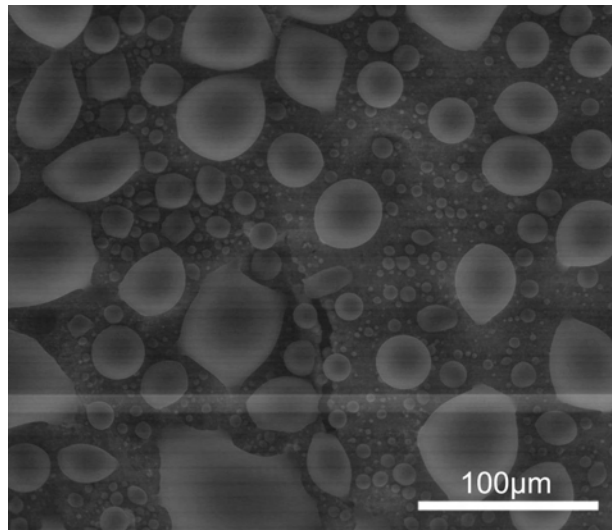
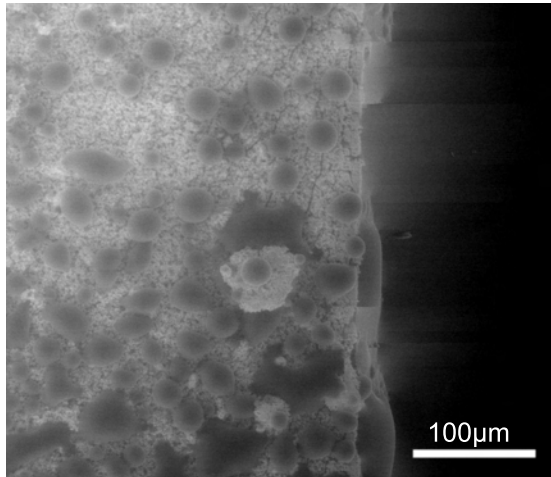


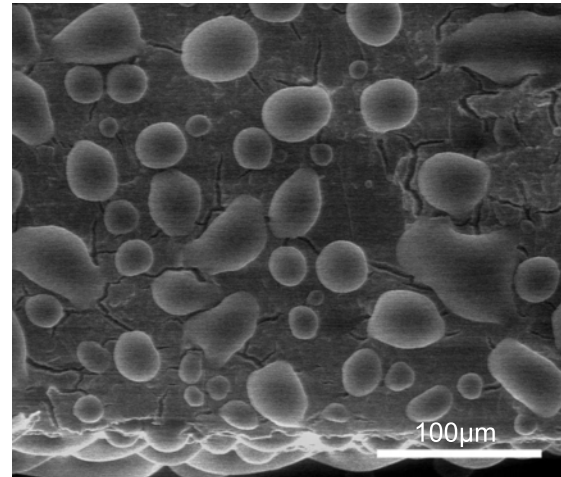
Abbildung 4.19: ESEM-Aufnahme der Wasserkondensation auf einer Modellelektrode bei 100 % r. F.

Kontaktwinkelmessungen

Neben der Entwicklung eines Modells zur Wasserbildung auf den Elektroden können anhand der ESEM-Aufnahmen der MEA-Querschnitte Aussagen über die Hydrophobizität der einzelnen Elektrodenoberflächen getroffen werden. Eine Analyse der Kontaktwinkel der Wassertropfen mit Hilfe des Programmes ImageJ und des Plugins LB-ADSA, durchgeführt wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, führt zu den in Tabelle 4.3 aufgeführten Werten. Die Software wurde entwickelt, um Daten auszuwerten, die mithilfe von Kontaktwinkelmessgeräten erhoben wurden. Kontaktwinkelmessgeräte liefern perfekte Aufnahmen von Tropfen auf absolut ebener Oberfläche. Die Oberflächen der Elektroden sowie die Winkel zwischen GSE-Detektor und MEA-Querschnitt entsprechen nicht den optimalen Anforderungen. Aus diesem Grund können bei der Auswertung der ESEM-Kontaktwinkel nur ungefähre Angaben gemacht werden.



(a) AB-MEA bei 100 % r. F.



(b) DECAL-MEA bei 100 % r. F.

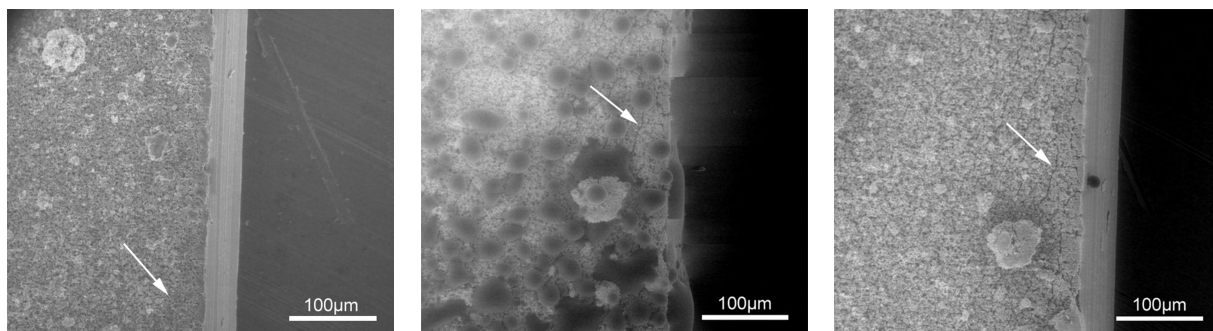
Abbildung 4.20: ESEM-Aufnahmen der AB- und DECAL-MEA bei 100 % r. F. in Aufsicht.

Die Analyse der Kontaktwinkel zeigt, dass die Elektrodenoberfläche der DECAL-MEA hydrophil ist, wohingegen die Elektrodenoberflächen der AB- und ML-MEAs hydrophobe Eigenschaften zeigen. Dies begünstigt die Entfernung von Wasser aus der Brennstoffzelle im Betrieb und vermindert somit die Blockierung der für den Edukt- und Produkttransport benötigten Porenkanäle [114].

Tabelle 4.3: Übersicht über die Kontaktwinkel der MEAs.

	Kontaktwinkel [°]
AB-MEA	125
ML-MEA	130
DECAL-MEA	80

Zusätzlich zur Untersuchung der Einzelkomponenten und MEAs hinsichtlich ihres Verhaltens unter quasi in-situ Bedingungen wurden die Elektroden der MEAs bezüglich Schädigungen der Elektrodenstruktur untersucht. Beispielhaft ist in Abbildung 4.21 die Rissbildung auf der Elektrodenoberfläche der AB-MEA während eines Feuchteversuchs dargestellt. In den drei Teil-Abbildungen 4.21a bis 4.21c ist jeweils die gleiche AB-MEA an der gleichen Stelle der Elektrodenoberfläche abgebildet. Die Pfeile markieren die Stelle des beobachteten Risses. Vor der Durchführung des quasi in-situ ESEM-Feuchteversuchs ist an der markierten Stelle kein Riss zu beobachten (Abbildung 4.21a). Während des ESEM-Feuchteversuchs bei 100 % relativer Feuchte ist an der markierten Stelle deutlich ein Riss zu erkennen (Abbildung 4.21b). Der markierte Riss hat eine Breite von ca. 1,5 μm und eine Länge von ca. 80 μm . Weitere Risse weisen Längen von mehr als 100 μm auf. Risse dieser Größenordnung stellen ein großes Hindernis für den Protonen- und Elektronentransport dar und vermindern somit die Leistung der Brennstoffzelle. Auch nach Beendigung des ESEM-Feuchteversuchs verbleiben die Oberflächenrisse (Abbildung 4.21c). Weiterhin ist anzumerken, dass die Dichte der Risse mit abnehmendem Abstand zum Rand der MEA zunimmt. Dies lässt darauf schließen, dass es sich zumindest teilweise um Randeffekte oder Präparationseffekte handelt. Die Entstehung der Risse lässt sich mit Hilfe der Untersuchung der Einzelkomponenten mittels ESEM-Feuchteversuchen erklären. Für die Nafion[®]-Membran wurde eine Quellung von bis zu 45 %, bzw. 15 % in einer Richtung, beobachtet. Der rußgeträgerte Platinkatalysator zeigte jedoch keinerlei Veränderung. Bei der Elektrodenpräparation wird dem rußgeträgerten Platinkatalysator 1 ml 5 %-ige Nafion[®] 117-Lösung zugegeben. Dieser geringe Anteil an Nafion[®] 117-Lösung kann jedoch nicht die gleiche Quellung der Elektrodenstruktur hervorrufen wie die benötigten 45 %. Aus diesem Grund entstehen bei der Durchführung des ESEM-Feuchteversuchs irreversible Risse in der Elektrodenstruktur. Zusätzlich zur Minderung der Leistung der Brennstoffzelle durch die Behinderung des Elektronen- und Protonentransports verringern die Risse die mechanische Stabilität der Elektroden. Dies kann, vor allem nach mehreren Feucht-Trocken-Zyklen, zu einem Auseinanderbrechen der Elektrode und einer Ablation eben dieser von der Nafion[®]-Membran führen.



(a) AB-MEA vor dem ESEM-Feuchteversuch. **(b)** AB-MEA bei während des ESEM-Feuchteversuchs. **(c)** AB-MEA nach dem ESEM-Feuchteversuch.

Abbildung 4.21: ESEM-Aufnahmen der AB-MEA mit Rissbildung in der Elektrode vor, während und nach dem ESEM-Versuch.

4.3 Strukturuntersuchungen bei Kaltstart der PEM-Brennstoffzelle

4.3.1 Quasi in-situ Strukturuntersuchungen bei Kaltstart der PEM-Brennstoffzelle

Ergänzend zu den ESEM-Feuchteversuchen wurden Frier-Versuche im ESEM durchgeführt. Diese dienen der Klärung der Eisbildung und möglicher Schädigungsmechanismen, wie sie z. B. beim Kaltstart einer Brennstoffzelle im automobilen Betrieb auftreten können. Wie bereits bei den ESEM-Feuchteversuchen wurden zu Beginn der Versuchsreihe die Einzelkomponenten der MEAs und anschließend komplette MEAs untersucht.

Untersuchung der Einzelkomponenten der MEAs

Kohlenstoffgetragter Platinkatalysator

Die Untersuchung des rußgetragten Platinkatalysators mittels quasi in-situ Frierversuchen im ESEM zeigt, dass dieser wie schon bei den ESEM-Feuchteversuchen (Kapitel 4.2.1) keine strukturellen Veränderungen nach den Versuchen im Vergleich zum Ausgangszustand aufweist. In Abbildung 4.22 ist der rußgetragte Platinkatalysator vor (Abbildung 4.22a), während (Abbildung 4.22b) und nach (Abbildung 4.22c) dem ESEM-Frierversuch dargestellt. Im Gegensatz zu den ESEM-Feuchteversuchen wird bei den Kaltstartversuchen ein Siliziumwafer als Probenträger verwendet. Dieser wird eingesetzt, um durch die nahezu defektfreie Oberfläche des Siliziumwafers einen Beginn des Eiswachstums auf dem Probenträger zu verhindern und das Eiswachstum allein auf der Probe zu

ermöglichen. Die auf dem Siliziumwafer aufgetragenen rußgeträgerten Platinkatalysatorpartikel werden von dem auf dem Siliziumwafer wachsenden Eis eingeschlossen, auf ihrer Oberfläche bilden sich Wassertropfen (Abbildung 4.22b). Dies zeigt, dass der Wärmetransport vom Siliziumwafer zum Ruß nicht hoch genug ist, um Temperaturen von unter 0 °C zu erreichen, die das Wachstum von Eis auf den Katalysatorpartikeln ermöglichen. Hier muss einerseits die geringe Wärmeleitfähigkeit des Rußes in Betracht gezogen werden, andererseits muss jedoch auch die geringe Auflagefläche des Katalysatorpartikels auf dem Siliziumwafer berücksichtigt werden. Im Vergleich der Katalysatorpartikel vor (Abbildung 4.22a) und nach (Abbildung 4.22c) dem ESEM-Frierversuch kann eine Umordnung kleinerer Katalysatoragglomerate auf dem Siliziumwafer beobachtet werden.

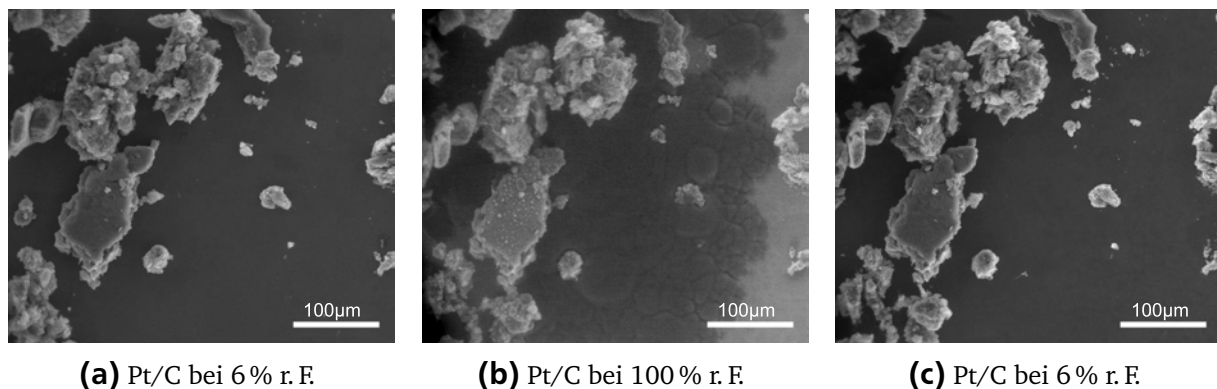


Abbildung 4.22: ESEM-Aufnahmen des rußgeträgerten Platinkatalysators auf einem Siliziumwafer vor, während und nach dem ESEM-Eisversuch bei -15 °C.

Nafion[®]-Membran

Während des ESEM-Eisversuchs an der Nafion[®]-Membran bildet sich das Eis wie bereits bei der Untersuchung des rußgeträgerten Pt-Katalysators zuerst auf dem Probenhalter und wächst dann auf die Nafion[®]-Membran auf. Abbildung 4.23 zeigt einen Ausschnitt einer Nafion[®]-Membran vor (6 % r. F., Abbildung 4.23a), während (100 % r. F., Abbildung 4.23b) und nach (6 % r. F., Abbildung 4.23c) dem ESEM-Eisversuch. In Abbildung 4.23a sind Wassertropfen auf der Nafion[®]-Membran zu erkennen. Außerdem befindet sich rechts von der Nafion[®]-Membran bereits ein Ausläufer der wachsenden Eisschicht. Bei Betrachtung von Abbildung 4.23b ist deutlich eine Eisschicht auf der Nafion[®]-Membran zu erkennen. Die dendritenartigen Eiskristalle deuten darauf hin, dass die Eisschicht

bereits wieder abtaut. Nach dem ESEM-Eisversuch (Abbildung 4.23c) kann keine Veränderung oder Schädigung der Nafion[®]-Membran festgestellt werden.

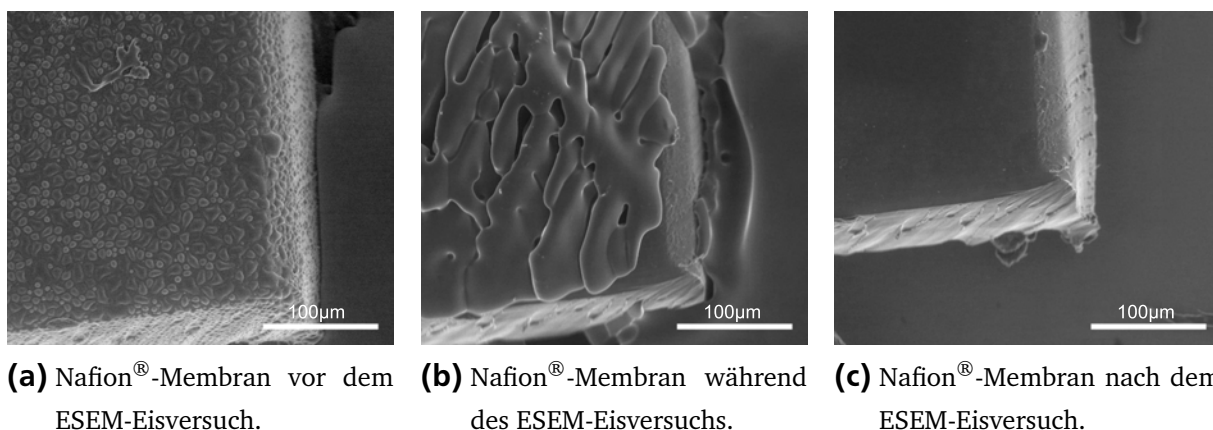


Abbildung 4.23: ESEM-Aufnahmen der Nafion[®]-Membran vor, während und nach dem ESEM-Eisversuch bei -15 °C.

Bei der Durchführung des gleichen ESEM-Eisversuchs an einer anderen Probenstelle fällt die Bildung von Ausscheidungen auf der Oberfläche der Nafion[®]-Membran auf. Dies ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Vor dem ESEM-Eisversuch (6 % r. F., Abbildung 4.24a) sind bereits einige kleine Partikel sowie Wassertropfen auf der Oberfläche der Nafion[®]-Membran zu erkennen. Nach dem ESEM-Eisversuch können weitere Ausscheidungen auf der Nafion[®]-Membran-Oberfläche beobachtet werden (6 % r. F., Abbildung 4.24b). Diese erinnern in ihrer Form teilweise an die Dendriten des vorherigen ESEM-Eisversuchs an der Nafion[®]-Membran. Daher kann davon ausgegangen werden, dass während des ESEM-Eisversuchs Salze (z. B. NaSO₄) aus der Nafion[®]-Membran herausgetragen wurden, die dann mit dem Eis über die Oberfläche verteilt wurden. Beim Schmelzen des Eises schrumpften die Salz-Dendriten wieder, allerdings konnten die Salze nicht wieder zurück in die Nafion[®]-Membran eingetragen werden und verblieben daher auf der Oberfläche.

Membran-Elektroden-Einheiten

Nach der Untersuchung der Einzelkomponenten der Brennstoffzelle wurden auch komplette MEAs mittels ESEM-Eisversuchen charakterisiert. In Abbildung 4.25 sind eine Aufsicht einer AB-MEA (Abbildung 4.25a) sowie ein Querschnitt einer ML-MEA (Abbildung 4.25b) bei -15 °C während eines ESEM-Eisversuchs dargestellt. Wie bereits bei den ESEM-Eisversuchen am rußgeträgerten Pt-Katalysator und der Nafion[®]-Membran beginnt das Wachstum der Eisschicht nicht wie eigentlich erwartet auf der MEA, sondern auf dem

Probenträger und wächst dann auf die MEA auf. Nachdem einige Versuche unternommen wurden, die Schädigung der MEAs in-situ zu untersuchen, diese jedoch nicht erfolgreich waren, wurde ein anderer Weg gefunden, mögliche Schädigungen aufzudecken.

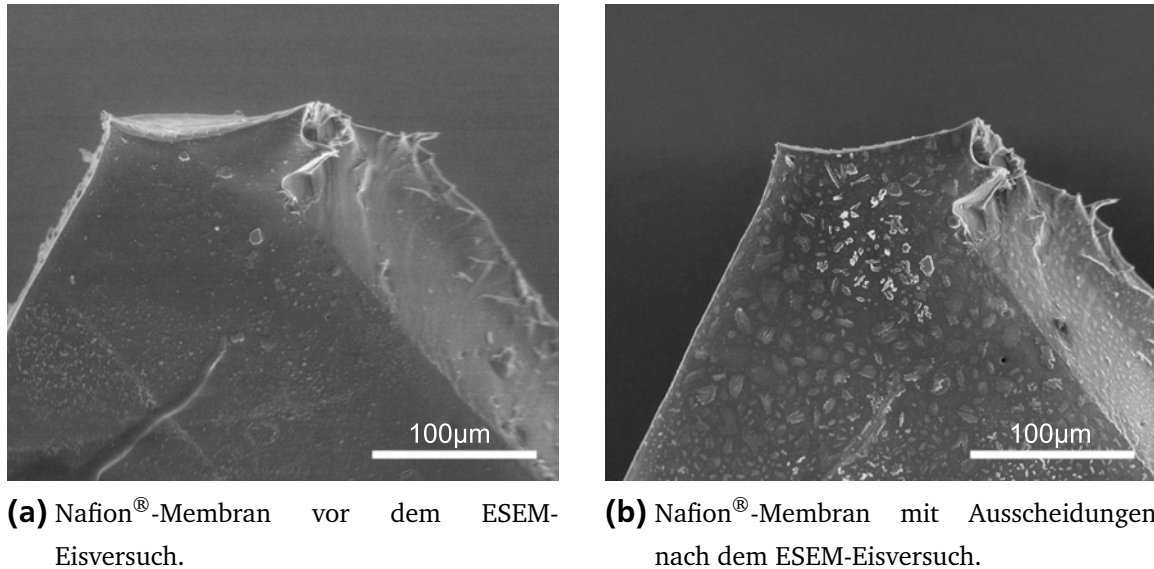


Abbildung 4.24: ESEM-Aufnahmen der Nafion®-Membran vor und nach dem ESEM-Eisversuch bei -15 °C mit Ausscheidungsbildung.

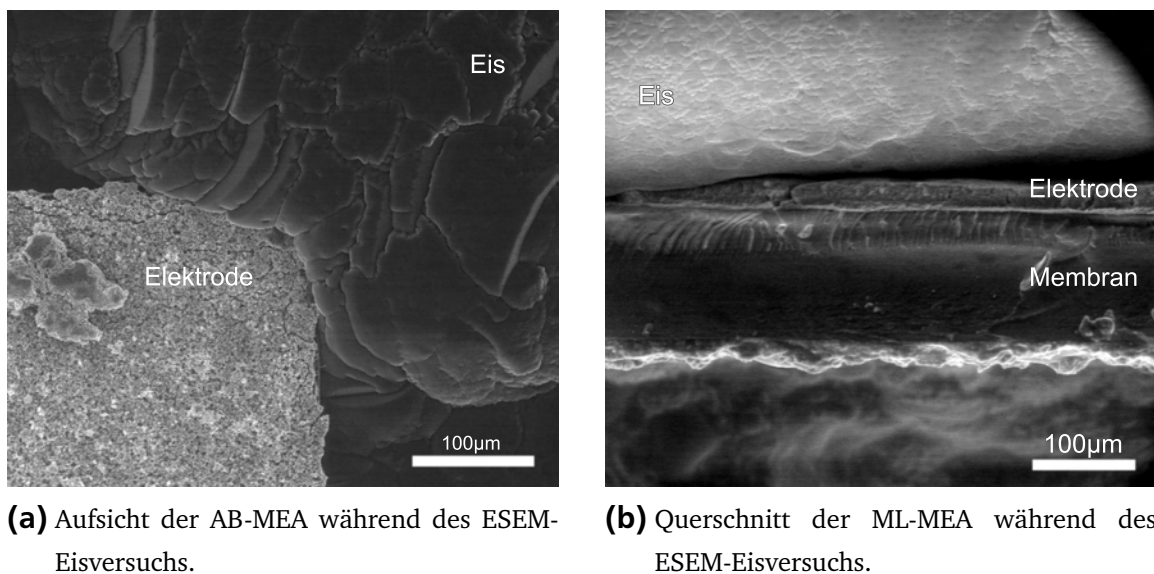


Abbildung 4.25: ESEM-Aufnahmen der AB- und ML-MEA während der ESEM-Eisversuche bei -15 °C.

4.3.2 Ex-situ Strukturuntersuchungen bei Kaltstart der PEM-Brennstoffzelle

Aufgrund der erheblichen Probleme, die bei der in-situ Untersuchung der MEAs und ihrer Einzelkomponenten hinsichtlich eventueller Schädigungen durch Eisbildung auftraten, wurde ein ex-situ Verfahren zur Klärung der Schädigungsmechanismen aus der Literatur [76] adaptiert und angewendet (Kapitel 3.2.1). Zu diesem Zweck wurden von jeder der drei MEAs sechs Probenstücke feucht und sechs Probenstücke trocken bei $T = -18^\circ\text{C}$ eingefroren und wieder aufgetaut, dies entspricht einem Frier-Tau-Zyklus. Nach 5, 10, 15, 20, 25 und 50 Zyklen wurde je eine trockene und eine feuchte Probe entnommen. Diese Proben wurden anschließend mittels des von Scheiba et al. [8] entwickelten Ultramikrotomie-Dünnschnittverfahrens für die Raster- und die Transmissionselektronenmikroskopie vorbereitet. Der Vergleich der TEM- (Abbildung 4.26a) und REM-Aufnahmen (Abbildung 4.26b) von Querschnitten der AB-MEA zeigt, dass durch die Verwendung des Transmissionselektronenmikroskops im Vergleich zur Rasterelektronenmikroskopie kein Zugewinn an Informationen erreicht werden kann. Aus diesem Grund wurden sämtliche weiteren Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt.

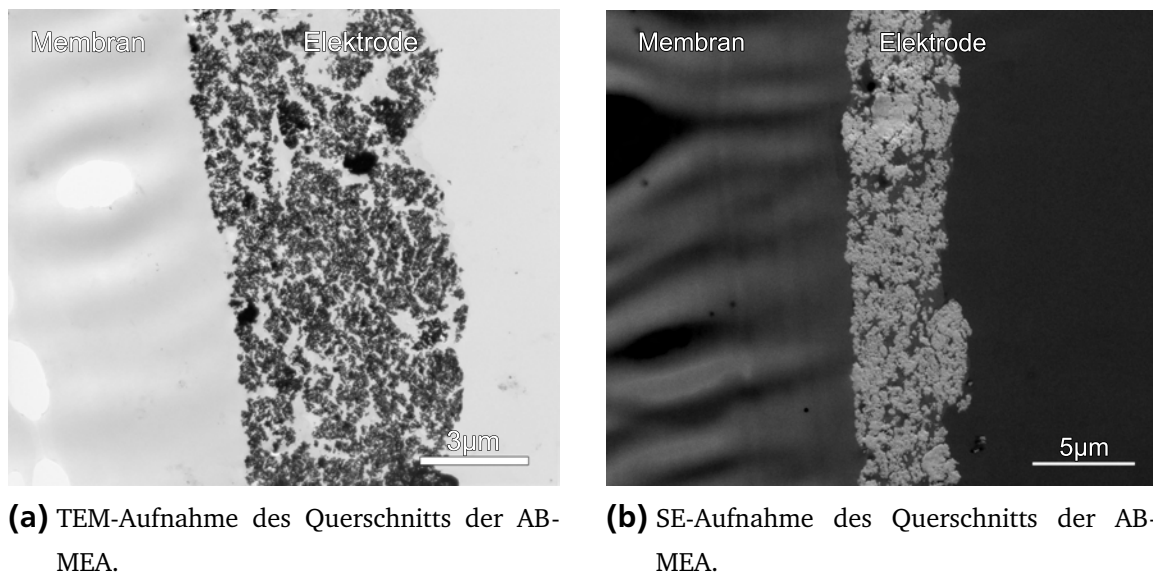


Abbildung 4.26: Vergleich einer TEM- und einer REM-Aufnahme der AB-MEA.

Aufgrund des großen Datenvolumens werden im Folgenden jeweils die nicht zyklerten Proben jeder MEA mit den sowohl feucht als auch trocken zyklerten Proben nach 25 und nach 50 Zyklen verglichen. In allen SE-Abbildungen entspricht der Bereich links von der Elektrode der Nafion[®]-Membran.

In Abbildung 4.27 sind die SE-Aufnahmen der Frier-Tau-zyklierten AB-MEA dargestellt, in Abbildung 4.28 die korrespondierenden BSE-Aufnahmen. Bei Betrachtung der SE-Aufnahmen ist auffällig, dass die Elektrodendicken der AB-MEA im Ausgangszustand (Abbildung 4.27a) und nach 50 Frier-Tau-Zyklen (Abbildungen 4.27d und 4.27e) ähnlich sind, die Elektrodendicken der AB-MEA nach 25 Zyklen (Abbildungen 4.27b und 4.27c) jedoch merklich abweichen. Zur Bestimmung der Elektrodendicken wurden von jeder Probe Aufnahmen der MEA-Querschnitte an fünf verschiedenen Stellen gemacht. An jeder dieser Aufnahmen wurden zehn Elektrodendickenmessungen durchgeführt, so dass insgesamt 50 Messwerte pro Probe vorhanden sind. In Tabelle 4.4 sind die erhaltenen Messwerte zusammen mit den Standardabweichungen zur besseren Übersicht dargestellt. Die Standardabweichungen sind im Vergleich zu den gemessenen Elektrodendicken vor allem bei den trocken zyklierten Proben sehr groß. Dies deutet auf sehr unterschiedliche Elektrodendicken bei diesen Proben hin. Anhand der Messwerte kann die Hypothese aufgestellt werden, dass während der Frier-Tau-Zyklen unter feuchten Bedingungen ein Aufquellen der Elektrodenstruktur stattfindet, das durch den Anteil an Nafion[®] in der Elektrode hervorgerufen wird. Durch das Einfrieren der Proben blieb die aufgequollene Struktur erhalten. Untersuchungen zur Porosität und Porengrößenverteilung der jeweiligen Proben zeigten jedoch keine Änderung dieser Parameter in Abhängigkeit von der Zyklenanzahl. Dies bestätigen auch die SE-Abbildungen der Proben. Eine weitere Erklärung zur Vergrößerung der Elektrodendicke könnte daher in den Nanoporen des Rußträgers gefunden werden. Das Wasser dringt während des Einfrierprozesses in die Nanoporen ein. Aufgrund seines größeren Volumens sprengt das Eis die Rußpartikel auf, so dass eine Vergrößerung des Elektrodenvolumens ohne eine detektierbare Erhöhung der Porosität oder Porengröße auftreten kann.

Eine starke Agglomeration des rußgeträgerten Katalysators sowie einzelne sehr große Poren sind in allen Abbildungen zu erkennen. Die mittlere Porosität beträgt $37,7\% \pm 5\%$, die mittlere Porengröße $330\text{ nm} \pm 50\text{ nm}$.

Die entsprechenden BSE-Abbildungen weisen auf einige große Platinagglomerate hin, die hauptsächlich in den Proben nach 50 Frier-Tau-Zyklen vorhanden sind. Da jedoch keine Änderung in Porosität und Porengrößenverteilung festgestellt werden konnten, ist eine Umverteilung der Platinpartikel unwahrscheinlich. Dies bedeutet, dass die Inhomogenität der Platinverteilung innerhalb der Elektrode bereits vor den Frier-Tau-Zyklen bestanden haben muss.

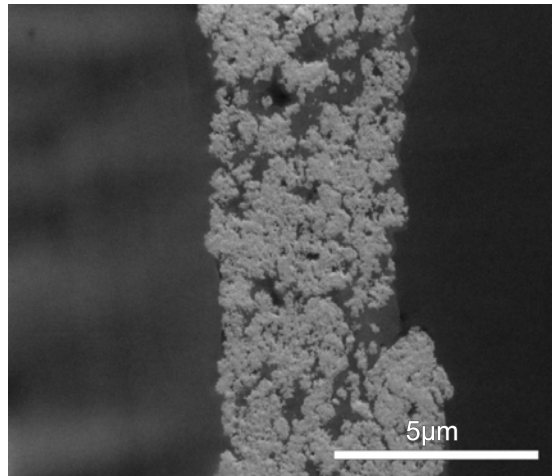
Tabelle 4.4: Elektrodendicken der AB-MEA.

Zyklenanzahl	Elektrodendicke [μm]
nach 0 Zyklen	$5,5 \pm 0,7$
nach 25 Zyklen trocken	$3,8 \pm 1,7$
nach 25 Zyklen feucht	$6,4 \pm 1,8$
nach 50 Zyklen trocken	$3,3 \pm 1,6$
nach 50 Zyklen feucht	$5,3 \pm 1,0$

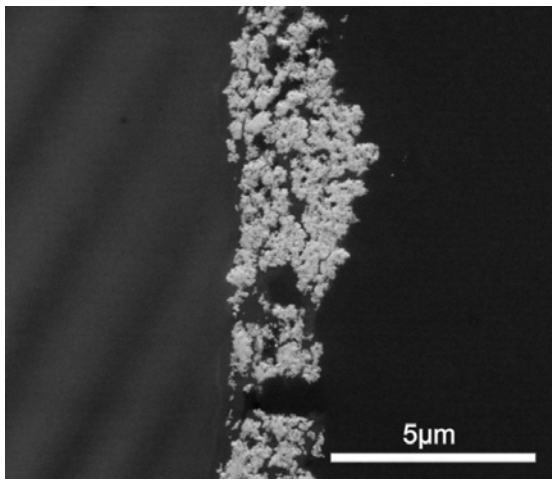
Ex-situ Kaltstartuntersuchungen an der ML-MEA

Anhand der SE-Abbildungen der ML-MEA im Ausgangszustand sowie nach 25 und 50 trockenen und feuchten Frier-Tau-Zyklen (Abbildung 4.29) konnte wie bereits bei der AB-MEA kein merklicher Unterschied in der Porosität oder der Porengrößenverteilung festgestellt werden. Die ML-MEA im Ausgangszustand (Abbildung 4.29a) weist zwar im Gegensatz zu den übrigen Proben einige etwas größere Poren auf, jedoch wird dieser Unterschied durch die Vermessung mehrerer Probenstellen herausgemittelt. Die mittlere Porosität beträgt $56,4\% \pm 5\%$, die mittlere Porengröße $110\text{ nm} \pm 30\text{ nm}$. Es kann weder ein Unterschied in der Struktur der Elektrode aufgrund der Zyklenzahl (z. B. nach 25 Zyklen trocken (Abbildung 4.29b) und nach 50 Zyklen trocken (Abbildung 4.29d)), noch aufgrund des Unterschieds zwischen trockenen (Abbildungen 4.32b und 4.32d) und feuchten Bedingungen (Abbildungen 4.32c und 4.32e) beobachtet werden. Die Bestimmung der Elektrodendicken zeigt, dass während der Frier-Tau-Zyklen keine Veränderungen im Rahmen des Fehlers aufgetreten sind (Tabelle 4.5). Dies bestätigt wiederum die zuvor getroffene Aussage, dass die Elektrodenstruktur während der Frier-Tau-Zyklen unverändert bleibt. Allerdings ist auffällig, dass die statistische Abweichung vom Mittelwert bei den feucht zyklisierten Proben größer als bei den trocken zyklisierten Proben ist. Dies deutet auf eine stärkere Schädigung der feucht zyklisierten ML-MEAs im Vergleich zu den trocken zyklisierten MEAs hin.

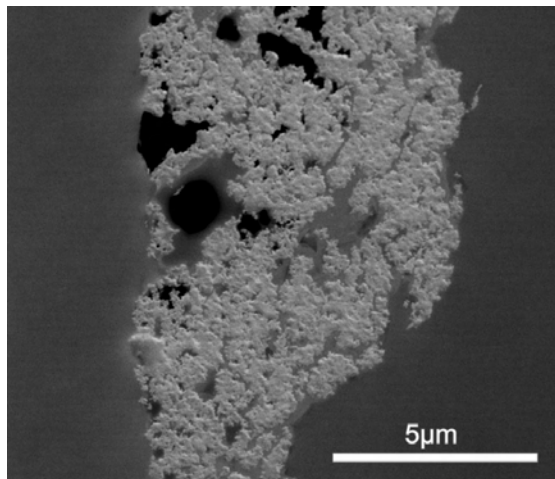
Die Abbildung der ML-MEA mit den BSE zeigt eine homogene Verteilung der Platinpartikel innerhalb der Elektrode (4.30). Einzelne kleinere Agglomerate können in den Proben, die nach 25 feuchten Zyklen (Abbildung 4.30c) und nach 50 trockenen Zyklen (Abbildung 4.30d) untersucht wurden, festgestellt werden. Da bei der Präparation der MEAs über Katalysatordispersionen jedoch immer auch Agglomerate auftreten kön-



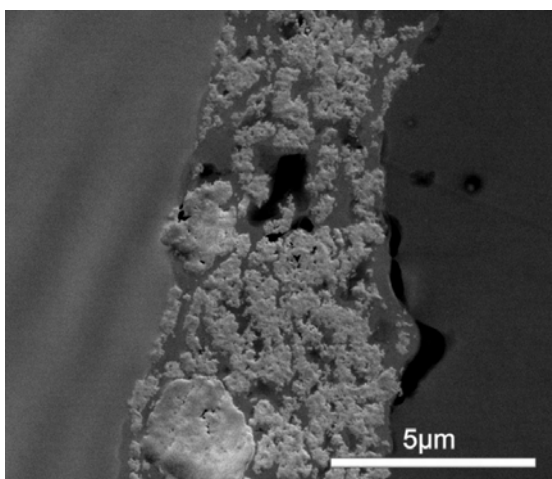
(a) AB-MEA im Ausgangszustand.



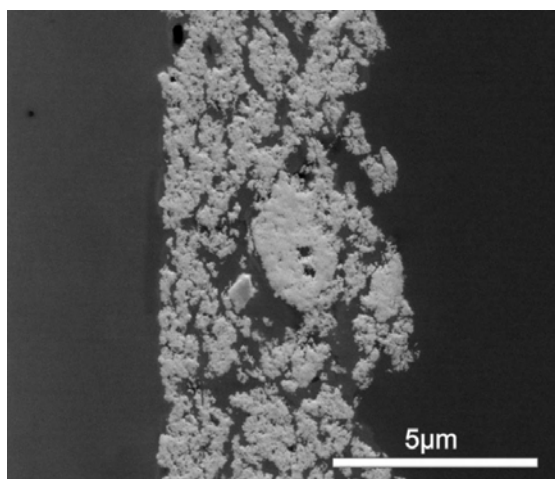
(b) AB-MEA nach 25 Zyklen trocken.



(c) AB-MEA nach 25 Zyklen feucht.

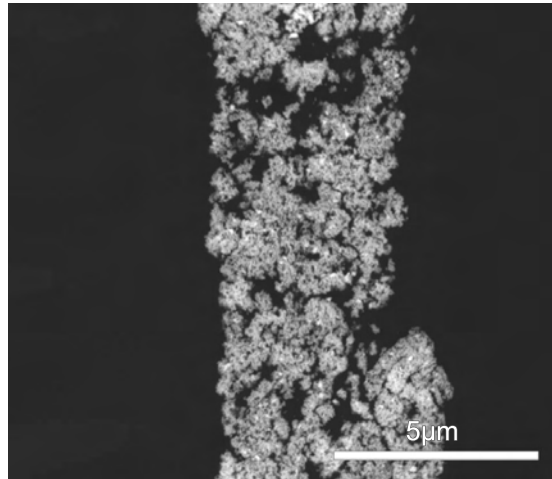


(d) AB-MEA nach 50 Zyklen trocken.

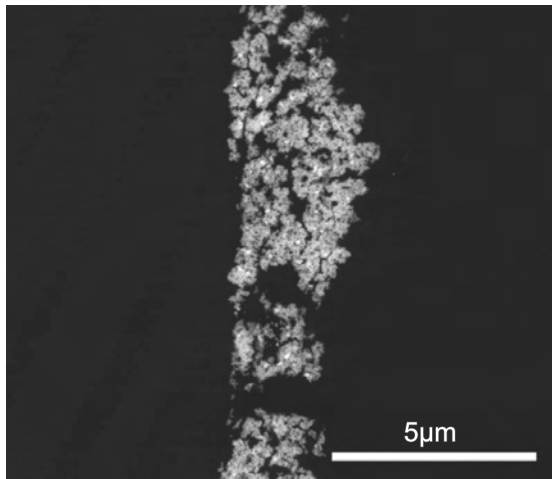


(e) AB-MEA nach 50 Zyklen feucht.

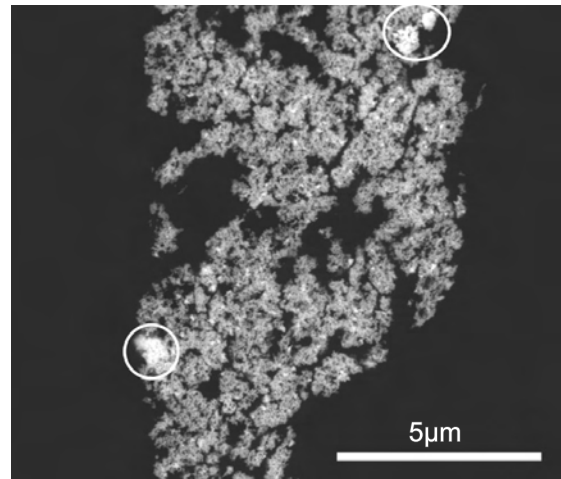
Abbildung 4.27: SE-Aufnahmen der AB-MEA nach 0, 25 und 50 trockenen und feuchten Frier-Tau-Zyklen.



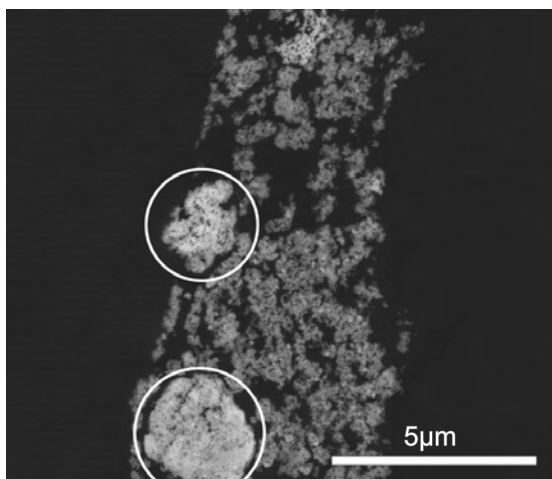
(a) AB-MEA im Ausgangszustand.



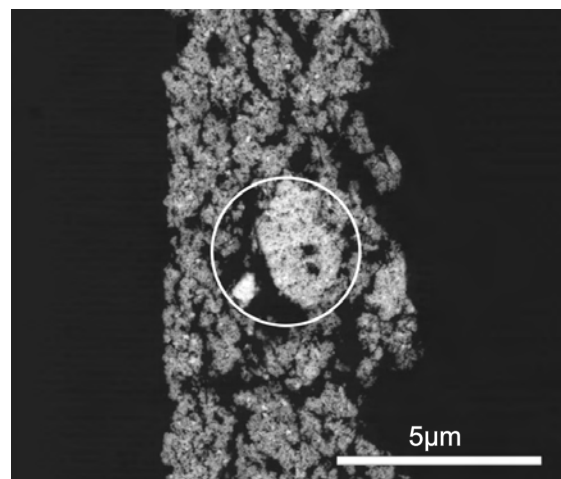
(b) AB-MEA nach 25 Zyklen trocken.



(c) AB-MEA nach 25 Zyklen feucht.



(d) AB-MEA nach 50 Zyklen trocken.



(e) AB-MEA nach 50 Zyklen feucht.

Abbildung 4.28: BSE-Aufnahmen der AB-MEA nach 0, 25 und 50 trockenen und feuchten Frier-Tau-Zyklen.

nen, sind diese eher Präparationsartefakte als Anzeichen für eine Alterung der Elektrode durch Frier-Tau-Zyklen.

Tabelle 4.5: Elektrodendicken der ML-MEA.

Zyklenanzahl	Elektrodendicke [μm]
nach 0 Zyklen	$23,8 \pm 1,9$
nach 25 Zyklen trocken	$22,5 \pm 4,0$
nach 25 Zyklen feucht	$23,3 \pm 4,2$
nach 50 Zyklen trocken	$22,0 \pm 0,5$
nach 50 Zyklen feucht	$22,0 \pm 9,9$

Ex-situ Kaltstartuntersuchungen an der DECAL-MEA

Wie bereits bei den beiden anderen MEAs kann auch bei der DECAL-MEA keine Veränderung der Elektrodenstruktur während der Frier-Tau-Zyklen beobachtet werden (Abbildung 4.31). Aufgrund der sehr dichten Elektrodenstruktur war eine Bestimmung der Porosität und der Porengrößenverteilung mittels REM nicht möglich. Auch bei der DECAL-MEA ist auffällig, dass obwohl eine sehr kompakte Elektrodenstruktur vorhanden ist, Inhomogenitäten in der Elektrodendicke auftreten. So ist beispielsweise ein Stück von der Elektrode der 25 Mal feucht zyklerten Probe herausgebrochen. Wasser kann in die Elektrodenstruktur eindringen. Während des Friervorgangs führt das erhöhte Volumen von Eis gegenüber Wasser dann zu einer Sprengung der Elektrodenstruktur. Ein weiteres Beispiel für die Sprengung der Elektrodenstruktur ist in der SE-Aufnahme der 50-fach feucht zyklerten DECAL-MEA (Abbildung 4.31e) dargestellt. Am unteren Rand der Aufnahme kann eine Delamination der Elektrode von der Nafion[®]-Membran beobachtet werden, die durch ein Eindringen von Wasser an der Grenzfläche und anschließendes Einfrieren erklärt werden kann. Zusätzlich können Risse in der Elektrodenstruktur der 50-fach feucht und trocken zyklerten Proben beobachtet werden (Abbildungen 4.31e und 4.27d). Der Vergleich der Elektrodendicken der einzelnen Proben zeigt, ähnlich wie bei der ML-MEA, dass auch bei der DECAL-MEA nur sehr geringe Abweichungen auftreten (Tabelle 4.6). Dies bestätigt den subjektiven Eindruck, dass keine Veränderungen in der Elektrodenstruktur der DECAL-MEA während der Frier-Tau-Zyklen aufgetreten sind.

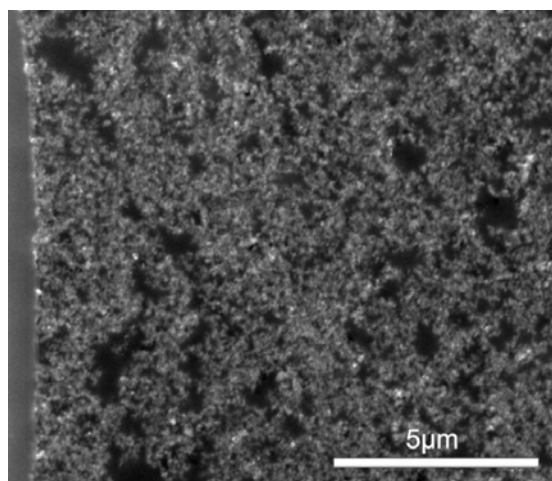
In Abbildung 4.32 sind BSE-Aufnahmen der DECAL-MEA nach den verschiedenen Frier-Tau-Zyklen dargestellt. Besonders bei der DECAL-MEA im Ausgangszustand (Abbildung 4.32a) und den DECAL-MEAs nach 25 und 50 feuchten Frier-Tau-Zyklen (Ab-

bildungen 4.32c und 4.32e) können Ansammlungen von Platin an den Grenzflächen zur Nafion[®]-Membran beobachtet werden. Bei den Abbildungen der Proben nach 25 und 50 trockenen Zyklen (Abbildungen 4.32c und 4.32e) kann zwar auch eine leichte Ansammlung des Platins festgestellt werden, jedoch ist diese wesentlich geringer ausgeprägt und tritt an der der Nafion[®]-Membran entgegengesetzten Elektroden-seite auf. Diese Ansammlung von rußgeträgertem Platinkatalysator ist vermutlich ein Artefakt der MEA-Herstellung, da alle Proben aus der gleichen DECAL-MEA entnommen wurden und die Ansammlung bei allen Proben auftritt, wenn auch an unterschiedlichen Elektroden-seiten.

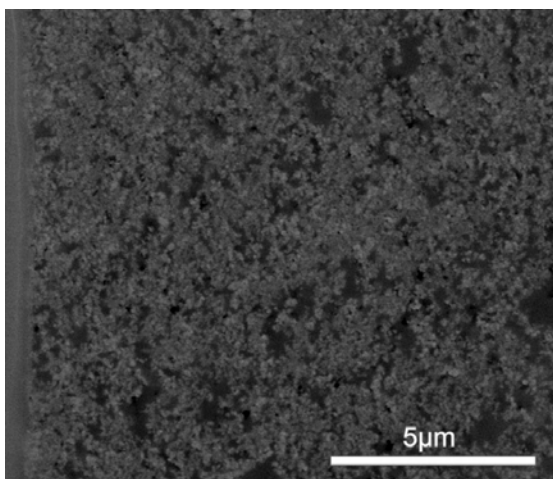
Tabelle 4.6: Elektrodendicken der DECAL-MEA.

Zyklusanzahl	Elektrodendicke [μm]
nach 0 Zyklen	$6,5 \pm 0,7$
nach 25 Zyklen trocken	$6,6 \pm 0,9$
nach 25 Zyklen feucht	$6,5 \pm 1,0$
nach 50 Zyklen trocken	$5,8 \pm 1,0$
nach 50 Zyklen feucht	$6,2 \pm 0,6$

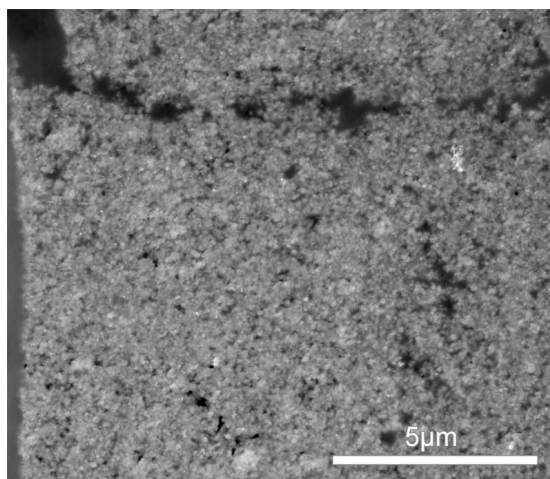
In Tabelle 4.7 ist eine Übersicht der beobachteten Strukturänderungen der Elektroden ohne Berücksichtigung der Elektrodendicken der einzelnen MEAs dargestellt. Auch wenn sich die Elektrodendicken der MEAs kaum geändert haben, so konnten doch andere Schädigungsmechanismen - wie z. B. Rissbildung oder Delamination - beobachtet werden. Es ist auffällig, dass die meisten Schädigungen bei den feucht zyklisierten MEAs auftreten. Ein Kaltstart, wie er beispielsweise beim Starten eines Autos im Winter vorkommen kann, kann somit große Schäden an der Elektrodenstruktur und damit auch an der Leistung der PEM-Brennstoffzelle hervorrufen, falls die PEM-Brennstoffzelle sich zum Startzeitpunkt in einem feuchten Zustand befindet.



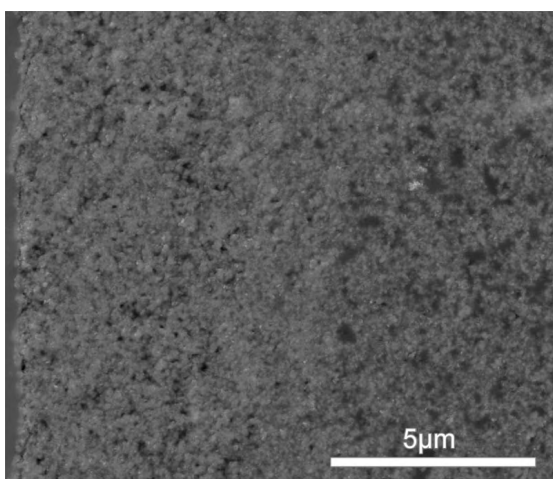
(a) ML-MEA im Ausgangszustand.



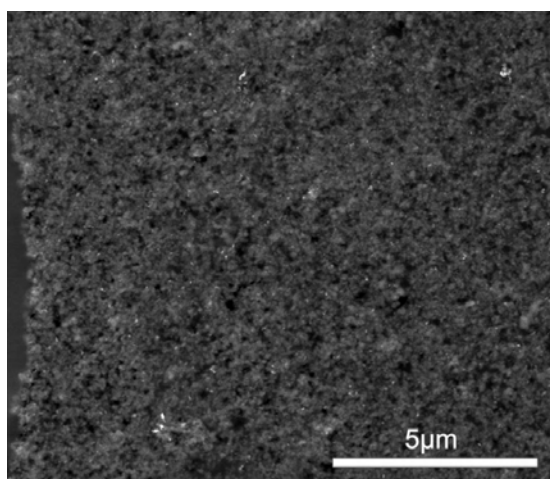
(b) ML-MEA nach 25 Zyklen trocken.



(c) ML-MEA nach 25 Zyklen feucht.

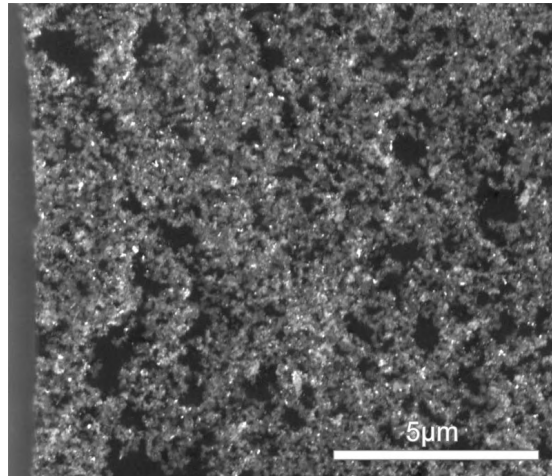


(d) ML-MEA nach 50 Zyklen trocken.

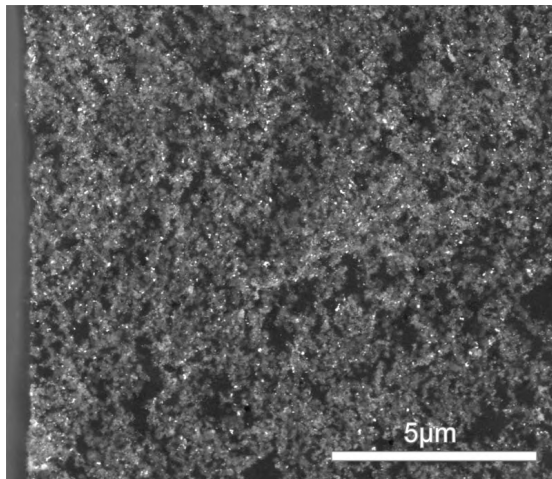


(e) ML-MEA nach 50 Zyklen feucht.

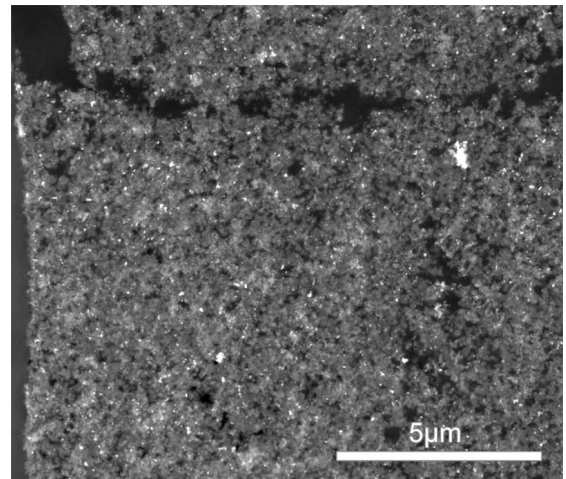
Abbildung 4.29: SE-Aufnahmen der ML-MEA nach 0, 25 und 50 trockenen und feuchten Frier-Tau-Zyklen.



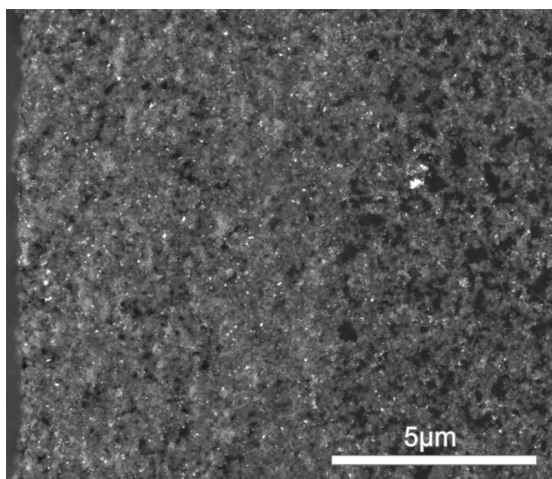
(a) ML-MEA im Ausgangszustand.



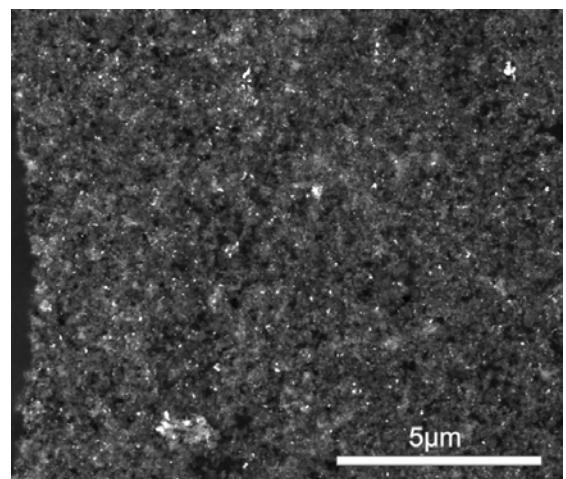
(b) ML-MEA nach 25 Zyklen trocken.



(c) ML-MEA nach 25 Zyklen feucht.

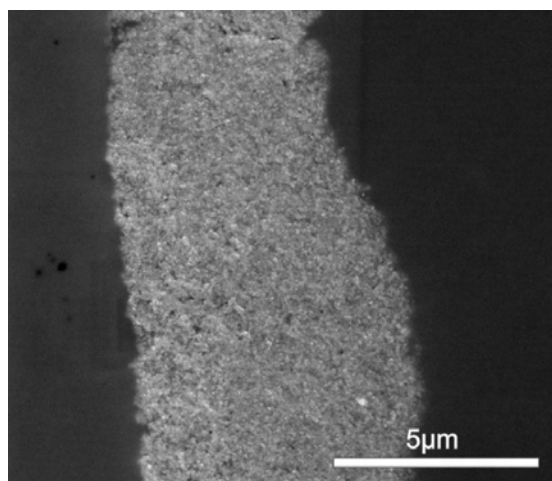


(d) ML-MEA nach 50 Zyklen trocken.

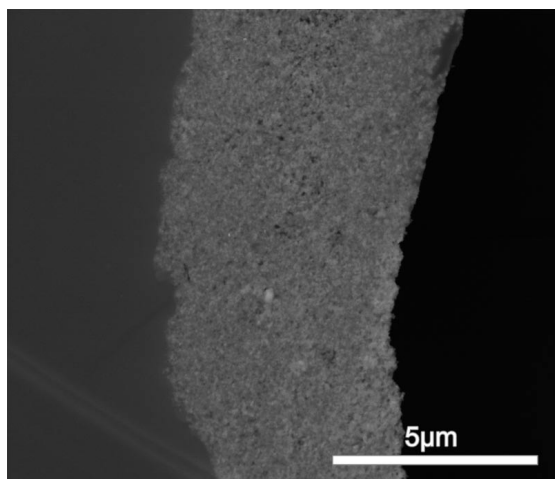


(e) ML-MEA nach 50 Zyklen feucht.

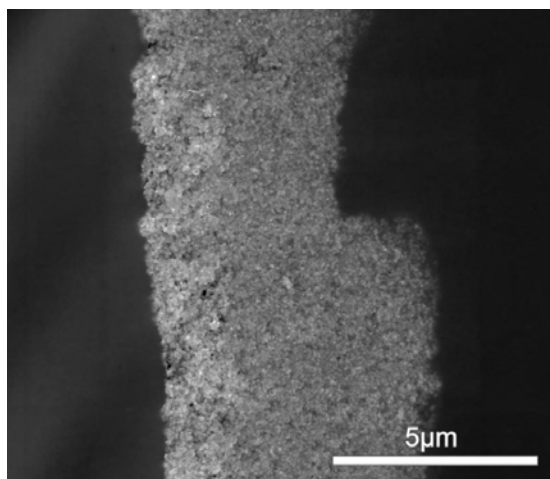
Abbildung 4.30: BSE-Aufnahmen der ML-MEA nach 0, 25 und 50 trockenen und feuchten Frier-Tau-Zyklen.



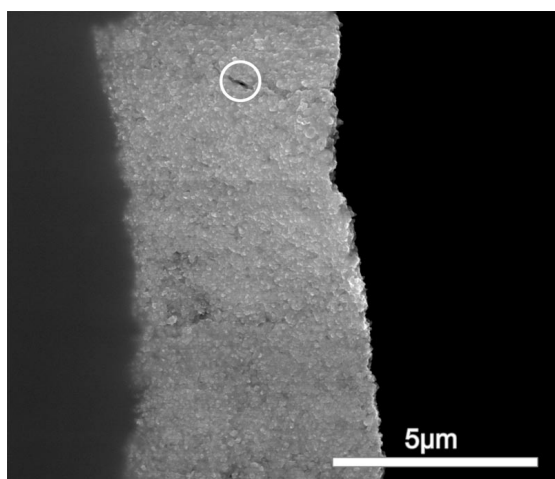
(a) DECAL-MEA im Ausgangszustand.



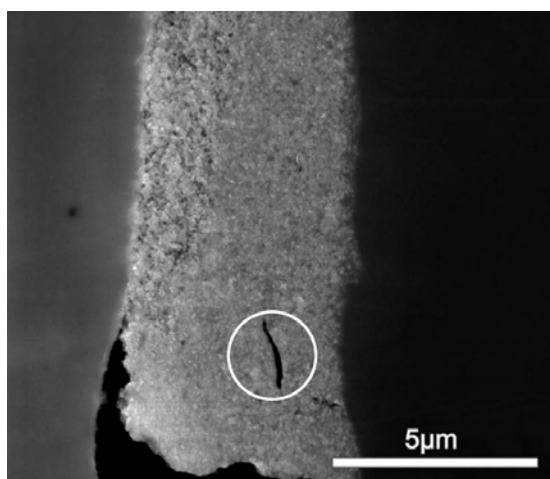
(b) DECAL-MEA nach 25 Zyklen trocken.



(c) DECAL-MEA nach 25 Zyklen feucht.

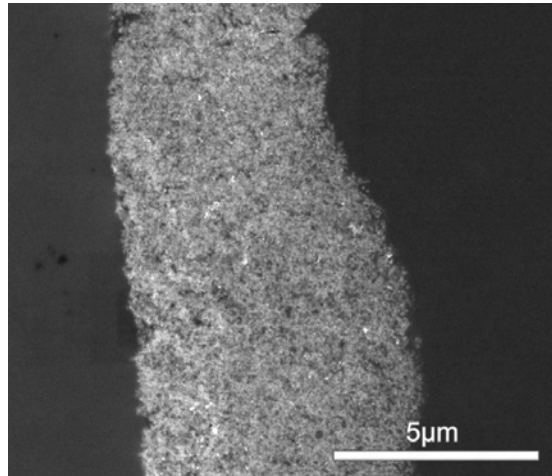


(d) DECAL-MEA nach 50 Zyklen trocken.

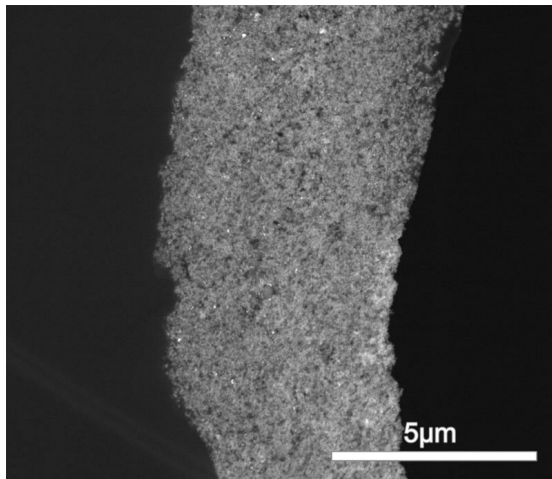


(e) DECAL-MEA nach 50 Zyklen feucht.

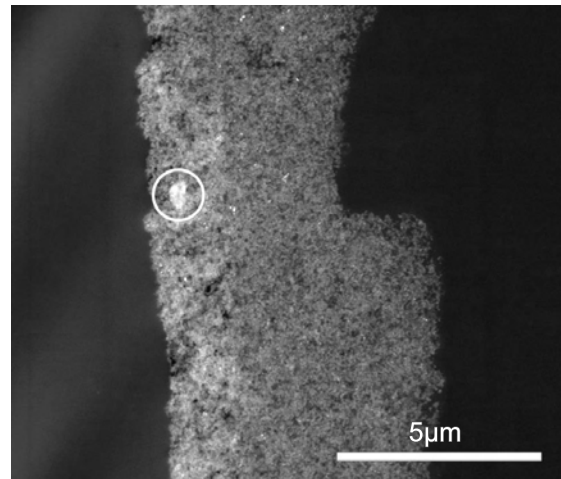
Abbildung 4.31: SE-Aufnahmen der DECAL-MEA nach 0, 25 und 50 trockenen und feuchten Frier-Tau-Zyklen.



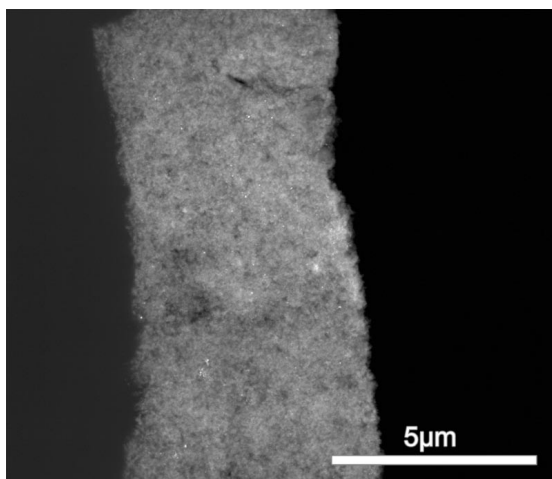
(a) DECAL-MEA im Ausgangszustand.



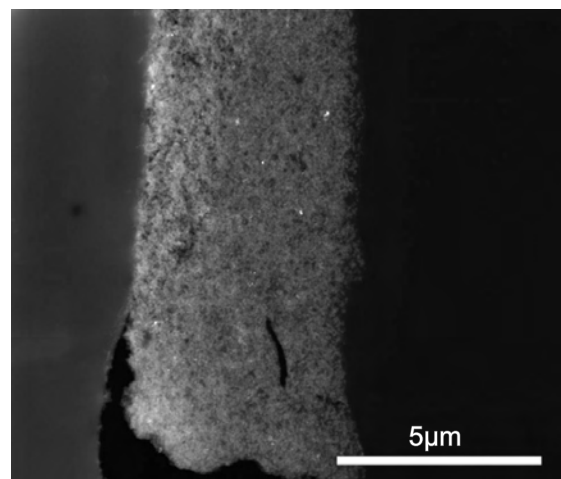
(b) DECAL-MEA nach 25 Zyklen trocken.



(c) DECAL-MEA nach 25 Zyklen feucht.



(d) DECAL-MEA nach 50 Zyklen trocken.



(e) DECAL-MEA nach 50 Zyklen feucht.

Abbildung 4.32: BSE-Aufnahmen der DECAL-MEA nach 0, 25 und 50 trockenen und feuchten Frier-Tau-Zyklen.

Tabelle 4.7: Beobachtung von Strukturänderungen hervorgerufen durch Frier-Tau-Zyklen.

MEA	trocken zyklisiert	feucht zyklisiert
AB	starke Agglomeration des rußgeträgerten Platinkatalysators	starke Agglomeration des rußgeträgerten Platinkatalysators; Aufweitung der Elektrodenstruktur
ML		höhere statistische Abweichung der Elektrodendicken ⇒ größere Schädigung der Elektrodenstruktur; Riss in der Elektrodenstruktur der 25-fach zyklisierten MEA
DECAL	Risse in der Elektrodenstruktur nach 50 Zyklen; leichte Ansammlung des rußgeträgerten Platinkatalysators an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Nafion [®] -Membran	Risse in der Elektrodenstruktur nach 50 Zyklen; Ansammlung des rußgeträgerten Platinkatalysators an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Nafion [®] -Membran; Herausbrechen eines Elektrodenstücks nach 25 Zyklen; Delamination der Elektrode von der Nafion [®] -Membran nach 50 Zyklen

4.4 Detaillierte Untersuchung der Elektrodenstrukturen mittels FIB-Tomographie

Zur detaillierten Charakterisierung der Elektrodenstruktur der MEAs wurde zusätzlich zu REM und ESEM die FIB-Tomographie eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die FIB-Tomographie erstmalig als Charakterisierungsmethode für die PEM-Brennstoffzellenelektroden eingesetzt. Mit Hilfe dieser Methode können die für den Wasserhaushalt der PEM-Brennstoffzelle wichtigen Eigenschaften Porosität, Porengrößenverteilung und Tortuosität der Elektroden-schichten bestimmt werden. In den nachfolgenden Abschnitten werden die 3D-Rekonstruktionen der Elektroden der drei Membran-Elektroden-Einheiten sowie die daraus abgeleiteten Eigenschaften dargestellt.

In allen folgenden Rekonstruktionen der MEAs sind die jeweiligen Elektrodenstrukturen abgebildet. Die zur jeweiligen MEA gehörende Nafion[®]-Membran ist nicht eingezeichnet, ihre Position relativ zur abgebildeten Elektrode kann entlang der negativen y-Achse gefunden werden. Die Grenzfläche der Nafion[®]-Membran zur Elektrode wird durch die Ebene dargestellt, die von der x- und z-Achse aufgespannt wird.

Nachdem die SE-Abbildungen der FIB-Serienschnitte nach dem in Kapitel 3.2.4 beschriebenen Verfahren zueinander ausgerichtet wurden, konnten 3D-Rekonstruktionen der Elektroden erstellt werden. In allen nun folgenden rekonstruierten 3D-Abbildungen entspricht die grüne Phase dem Elektrodenmaterial - rußgeträgertem Platin und Nafion[®]. Die Poren der Elektrodenstruktur werden als Löcher dargestellt.

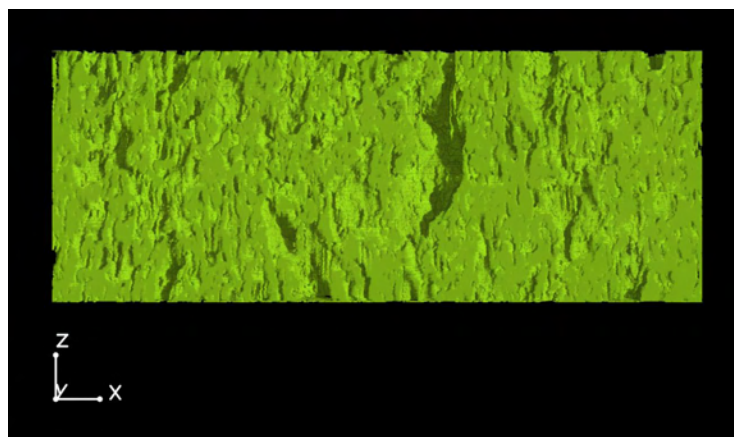
4.4.1 Rekonstruktion der Airbrush-MEA

In Abbildung 4.33 sind die Aufsicht (4.33a) und die Frontansicht (Abbildung 4.33b) der Elektrode der AB-MEA dargestellt.

Die Elektrodenstruktur der AB-MEA weist eine mittlere Porosität ($44,9 \% \pm 5,0 \%$), eine ungleichmäßige Porenverteilung sowie eine breite Porengrößenverteilung mit einzelnen sehr großen, gestreckten Poren auf. Die Erklärung zur Entstehung dieser gestreckten Poren kann in der Präparationstechnik gefunden werden. Bei der Präparation über das Airbrush-Verfahren werden sukzessive einzelne Katalysatorschichten aufgetragen. Beim Trocknen jeder einzelnen Schicht können Oberflächenrisse durch Schrumpfung entstehen. Treten mehrere dieser Oberflächenrisse im selbem Bereich der Elektrode auf, entstehen die beobachteten gestreckten Poren. Die ungleichmäßige Verteilung der Poren deutet auf eine Agglomeration der Katalysatorpartikel hin. Eine Agglomeration der rußgeträgerten Katalysatorpartikel bedeutet eine verringerte Zugänglichkeit der elektrochemisch



(a) Aufsicht der AB-Elektrode.



(b) Frontansicht der AB-Elektrode.

Abbildung 4.33: Aufsicht und Frontansicht der rekonstruierten AB-Elektrode.

aktiven Zentren für die Reaktionsgase und somit eine verringerte Platin-Ausnutzung in der PEM-Brennstoffzelle. Diese Annahme kann (indirekt) durch die elektrochemische Charakterisierung mittels Polarisationskennlinien und Thermogravimetrischer Analyse untersucht werden (Kapitel 4.1.1 und 4.1.2). Mit diesen beiden Methoden konnte gezeigt werden, dass die Platin-Ausnutzung der AB-MEA $879 \text{ mW mg}^{-1} \pm 88 \text{ mW mg}^{-1}$ beträgt. Der relativ hohe Fehler von etwa 10 % wird durch den Fehler beim Abkratzen des Katalysatorpulvers zur Bestimmung der Pt-Beladung sowie durch den Fehler bei der Leistungsbestimmung hervorgerufen. Zusätzlich ist in Abbildung 4.34 eine perspektivische Ansicht (Abbildung 4.34a) und eine stereoperspektivische Ansicht (Abbildung 4.34b) der AB-MEA gezeigt. Die z-Richtung in den Abbildungen entspricht der FIB-Serienschnitttrichtung. Durch die perspektivischen Ansichten kann verdeutlicht werden, dass keine Vorzugsrichtung bei den gestreckten Poren zu erkennen ist.

Die Porengrößenverteilungen der drei MEAs können mit Hilfe der logarithmischen Normalverteilung (Gleichung 4.3) beschrieben werden.

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma d} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln d - \mu)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.3)$$

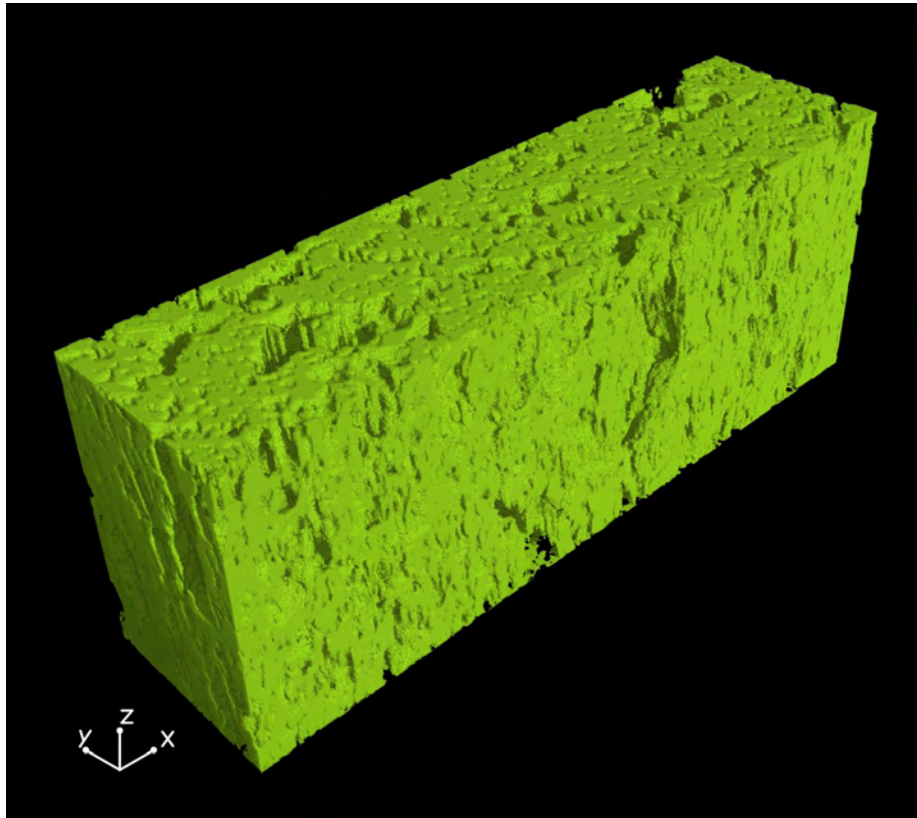
mit

d = Porengröße in nm

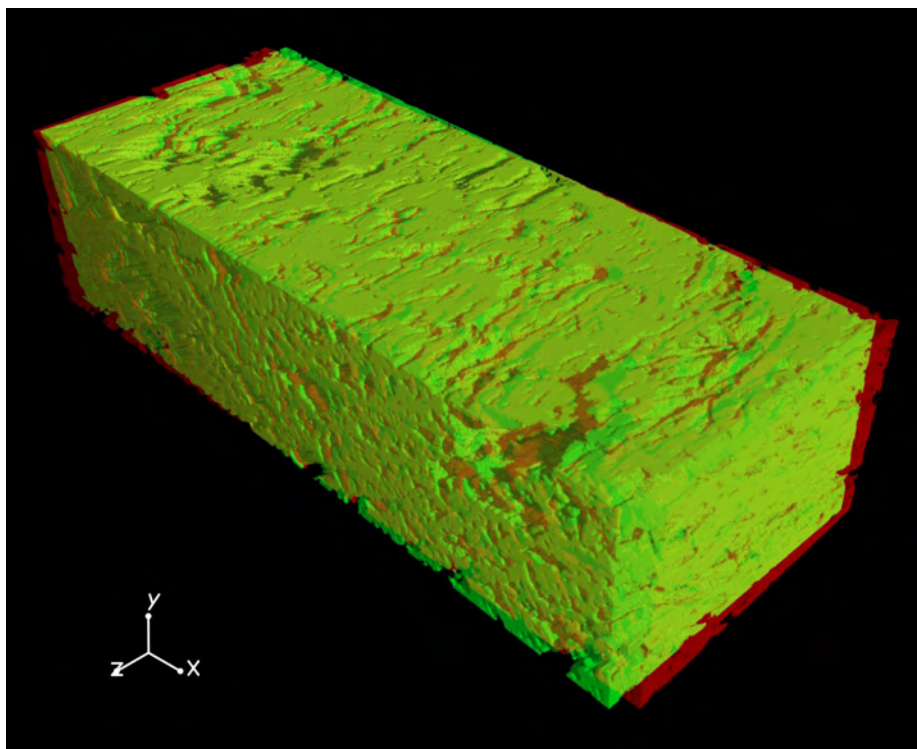
σ = Standardabweichung

μ = Erwartungswert

In Abbildung 4.35 ist die Porengrößenverteilung der AB-MEA absolut und prozentual dargestellt. Die AB-MEA weist eine relativ breite Verteilung der Porengrößen auf. Außerdem scheint die Porengrößenverteilung eine Teilung in zwei Porenarten aufzuweisen: Viele kleine Poren bis ca. 200 nm und einige große bis sehr große Poren, die einen Durchmesser von bis zu 700 nm erreichen können. Die mittlere arithmetische Porengröße beträgt $233 \text{ nm} \pm 143 \text{ nm}$.



(a) Perspektivische Ansicht.



(b) Stereoperspektivische Ansicht.

Abbildung 4.34: Perspektivische und stereoperspektivische Ansicht der AB-Elektrode.

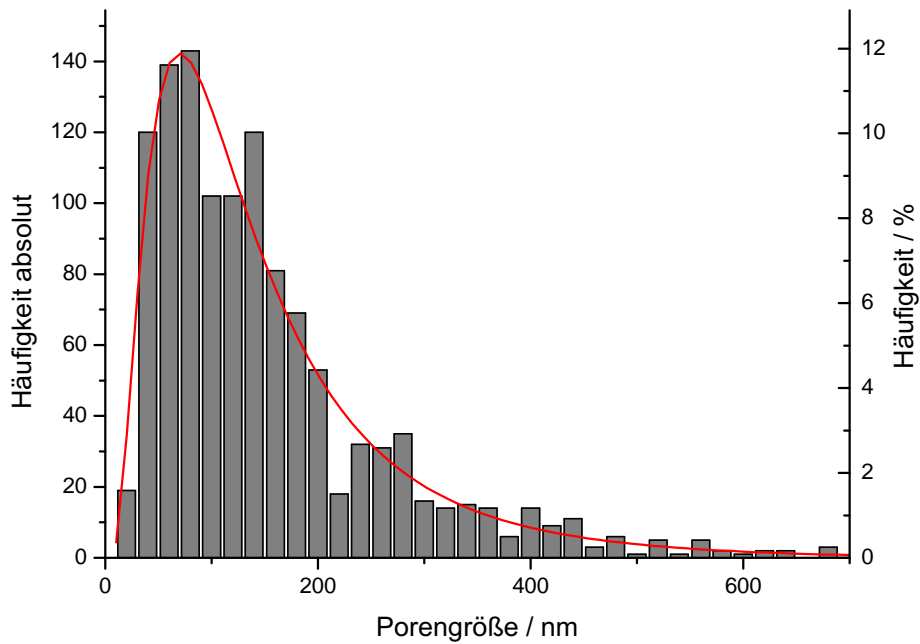


Abbildung 4.35: Porengrößenverteilung der AB-Elektrode.

Zur Überprüfung der mittels FIB-Tomographie erhaltenen Werte für die Porosität und die Porengrößenverteilung wurden zusätzlich Ultradünnschnitte mittels Ultramikrotomie präpariert und anschließend rasterelektronenmikroskopisch charakterisiert. In Abbildung 4.36 sind eine SE- (Abbildung 4.36a) und eine BSE-Aufnahme (Abbildung 4.36b) der AB-MEA dargestellt. Anhand der Abbildungen kann der Eindruck der inhomogenen Porosität ($37,7\% \pm 5,0\%$), der bei der Analyse mittels FIB-Tomographie gewonnen wurde, bestätigt werden. Die mittlere arithmetische Porengröße beträgt $334\text{ nm} \pm 47\text{ nm}$. Darüber hinaus kann mit Hilfe der BSE-Aufnahme gezeigt werden, dass eine Agglomeration des rußgetragerten Platins vorliegt.

In Tabelle 4.8 sind die Porosität, die mittlere arithmetische Porengröße und die Tortuosität der AB-MEA aufgeführt. Die Porosität und mittlere arithmetische Porengröße wurden sowohl für die mittels FIB-Tomographie als auch für die mittels REM charakterisierten Proben mit Hilfe der halbautomatischen Software LINC [115] bestimmt, wie in Kapitel 3.2.3 beschrieben. Die Bestimmung der geometrischen Tortuosität wurde mit Hilfe der Software MAVI durchgeführt. Die geometrische Tortuosität τ ist ein Maß für die Windung der Porenkanäle innerhalb der Elektrodenstruktur. Ein Wert nahe 1 lässt auf wenig gewundene Porenkanäle schließen. Dies bedeutet, dass ein Wert von 1,09 auf eine relativ hohe Anzahl von Porenkanälen mit einer nahezu direkten Verbindung zwischen GDL und Nafion[®]-Membran hindeutet. Dies begünstigt den Austrag des Wassers aus der Elektrode.

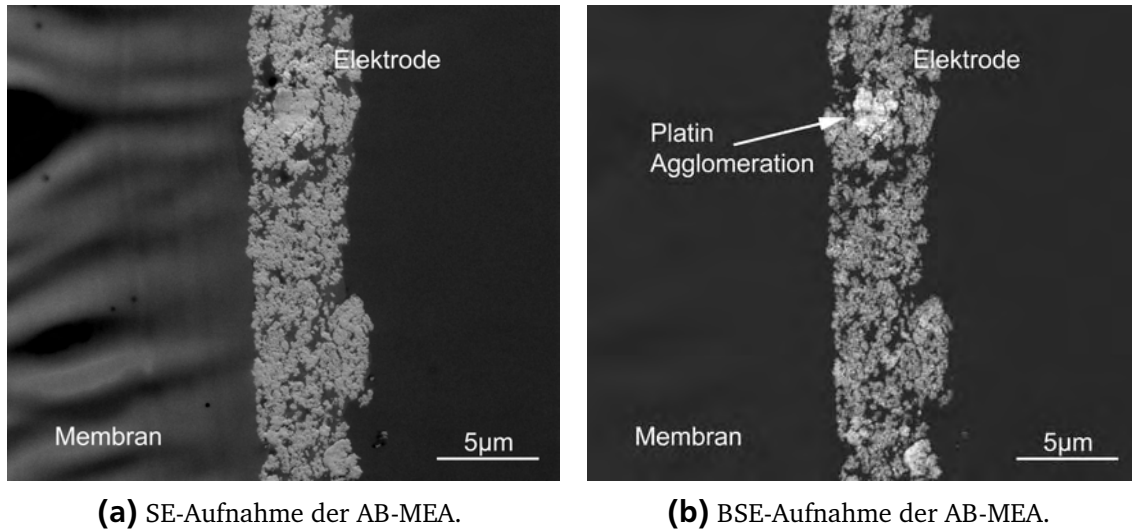


Abbildung 4.36: SE- und BSE-Aufnahmen der AB-MEA.

Tabelle 4.8: Porenparameter der AB-Elektrode.

	AB-MEA
Porosität (FIB-Tomographie)	44,9 % \pm 5,0 %
Porosität (REM)	37,7 % \pm 5,0 %
mittlere Porengröße (FIB-Tomographie)	233 nm \pm 143 nm
mittlere Porengröße (REM)	334 nm \pm 47 nm
mittlere geometrische Tortuosität	1,09 \pm 0,06

Sowohl die Werte der Porosität als auch die der mittleren arithmetischen Porengröße lassen sich im Rahmen der Messgenauigkeit gut für die beiden eingesetzten Methoden vergleichen. Die Diskrepanz zwischen den erhobenen Daten der beiden Methoden lässt sich durch die Art der Datengewinnung erklären. Während bei der FIB-Tomographie die Porosität an zuvor binarisierten SE-Aufnahmen der FIB-Serienschnitte ermittelt wurde, wurde die Bestimmung der Porosität der Ultradünnschnitte an SE-Aufnahmen durchgeführt. In Abbildung 4.37 ist der Einfluss der Binarisierung auf die Porosität dargestellt. Eine mögliche Fehlerquelle liegt bei der FIB-Tomographie lediglich in der Binarisierung der SE-Aufnahmen, da die Binarisierung automatisch mit Hilfe des Otsu Algorithmus [118] durchgeführt wird. Bei der anschließenden manuellen Feineinstellung des Schwellwerts besteht ein gewisser Spielraum bei der Entscheidung, ob es sich bei der Pore um eine Pore im Vordergrund oder um eine Pore im Hintergrund handelt. Dieses Problem wird in Abbildung 4.37 verdeutlicht. In Abbildung 4.37a ist ein kleiner Ausschnitt einer SE-Aufnahme eines FIB-Serienschnittes der Elektrodenstruktur abgebildet. Die Abbildungen 4.37b und 4.37c zeigen die binarisierten Versionen dieser SE-Aufnahme. Hierbei wird deutlich, dass eine Binarisierung nach Otsu und eine variierte Binarisierung unterschiedliche Porositäten nach sich ziehen. Ostadi et al. [122] erläutern dieses Problem in einer weiterführenden Arbeit zur Rekonstruktion der MPL [98]. Die anschließende Auswertung der Porosität erfolgt ohne weitere Fehler.

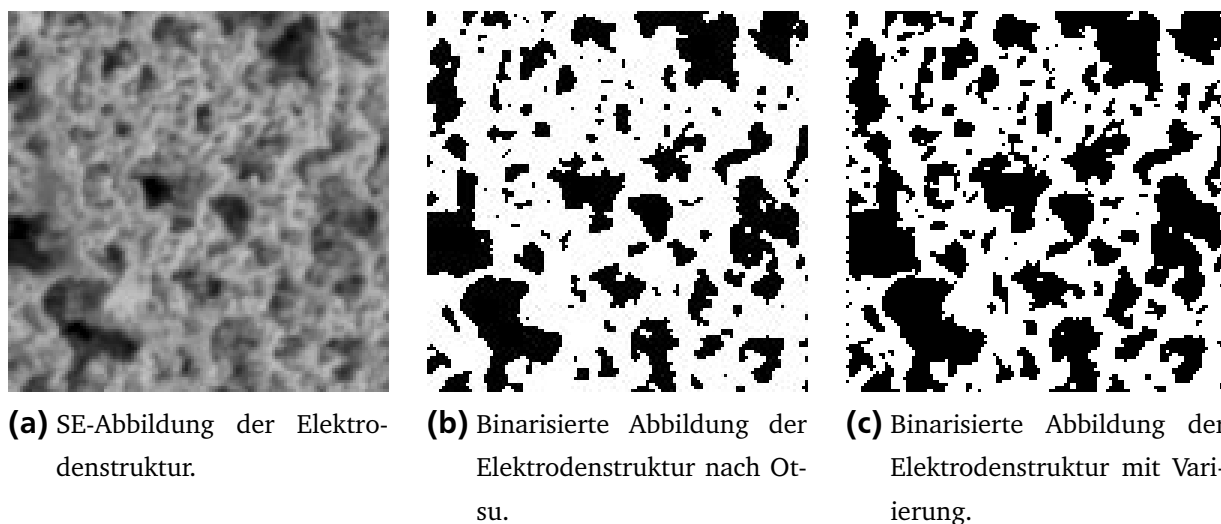


Abbildung 4.37: Einfluss der Binarisierung der SE-Aufnahmen der FIB-Serienschnitte auf die Porositätsbestimmung der Elektrodenstruktur.

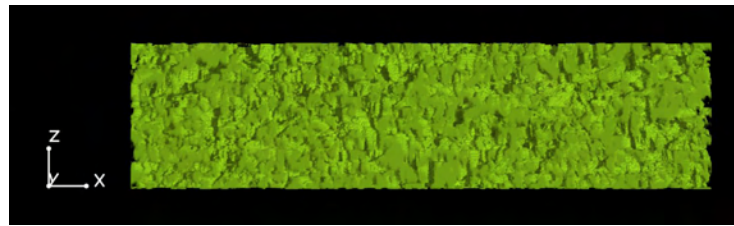
Bei der Bestimmung der Porosität an SE-Aufnahmen von Ultradünnschnitten hingegen ist die Binarisierung keine Fehlerquelle. Mittels der Software LINCE [115] wird die Elek-

trodenstruktur vermessen und in die “Phasen“ Elektrode und Pore unterteilt. Ähnlich wie bei der Porositätsbestimmung mittels FIB-Tomographie besteht auch hier die Problematik, dass Porenanfang und Porenende manuell bestimmt werden und ein Entscheidungsspielraum entsteht. Zusätzlich dringt das bei der Präparation der Ultradünnschnitte eingesetzte Epoxidharz während der Einbettung der Proben in die Elektrodenstruktur ein und soll diese nach der Aushärtung stabilisieren, so dass ein Schneiden der Proben ermöglicht wird. Beim Trocknen des Epoxidharzes verringert sich sein Volumen, so dass eine Verminderung des Porenvolumens und somit der Porosität aufgrund des verringerten Epoxidharzvolumens möglich ist. Die mittleren arithmetischen Porengrößen wurden sowohl bei der FIB-Tomographie als auch bei der Rasterelektronenmikroskopie mittels LINC [115] bestimmt. Dies bedeutet, dass beide Werte unter den gleichen Bedingungen bestimmt wurden. Die großen Unterschiede in der mittleren arithmetischen Porengröße zwischen den beiden Methoden deuten darauf hin, dass die AB-MEA eine sehr inhomogene Elektrodenstruktur aufweist.

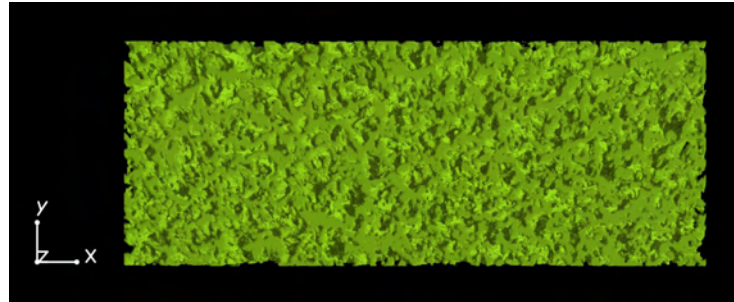
4.4.2 Rekonstruktion der Multilayer-MEA

Bei der Charakterisierung der ML-MEA wurde die gleiche Vorgehensweise angewendet wie bereits bei der AB-MEA. In Abbildung 4.38a sind die Aufsicht und die Frontansicht (Abbildung 4.39b) der ML-MEA dargestellt. Im Gegensatz zur Elektrodenstruktur der AB-MEA weist die Elektrodenstruktur der ML-MEA eine wesentlich höhere Porosität ($62,6\% \pm 5,0\%$) sowie eine homogenere Verteilung der Poren auf. Darüber hinaus können keine großen, gestreckten Poren, wie sie bei der AB-MEA auftreten, beobachtet werden.

In der perspektivischen und stereoperspektivischen Ansicht der ML-MEA, dargestellt in Abbildung 4.39, ist die homogenere Verteilung der Poren innerhalb der Elektrode sowie eine homogenere Porengrößenverteilung im Vergleich zur AB-MEA deutlich zu erkennen. Eine Erhöhung der Porosität, eine homogenere Verteilung der Poren sowie eine geringere mittlere Porengröße begünstigen den Austrag von Wasser aus der Brennstoffzelle [114]. Weitere Untersuchungen zum Einfluss der Porengrößen in der Elektrode auf die Leistung der Brennstoffzelle besagen, dass eine verbesserte Leistung erreicht werden kann, wenn die Porengrößen in der Elektrode sich der Größe der TPB annähern [123]. Die maximale Leistung der ML-MEA, die in Kapitel 4.1.1 bestimmt wurde, ist jedoch nicht höher als die der AB-MEA. Bei Betrachtung der Pt-Ausnutzung fällt jedoch auf, dass der Wert für die ML-MEA ($1962 \text{ mW mg}^{-1} \pm 197 \text{ mW mg}^{-1}$) mehr als zweimal so groß ist wie der Wert



(a) Aufsicht der ML-Elektrode.

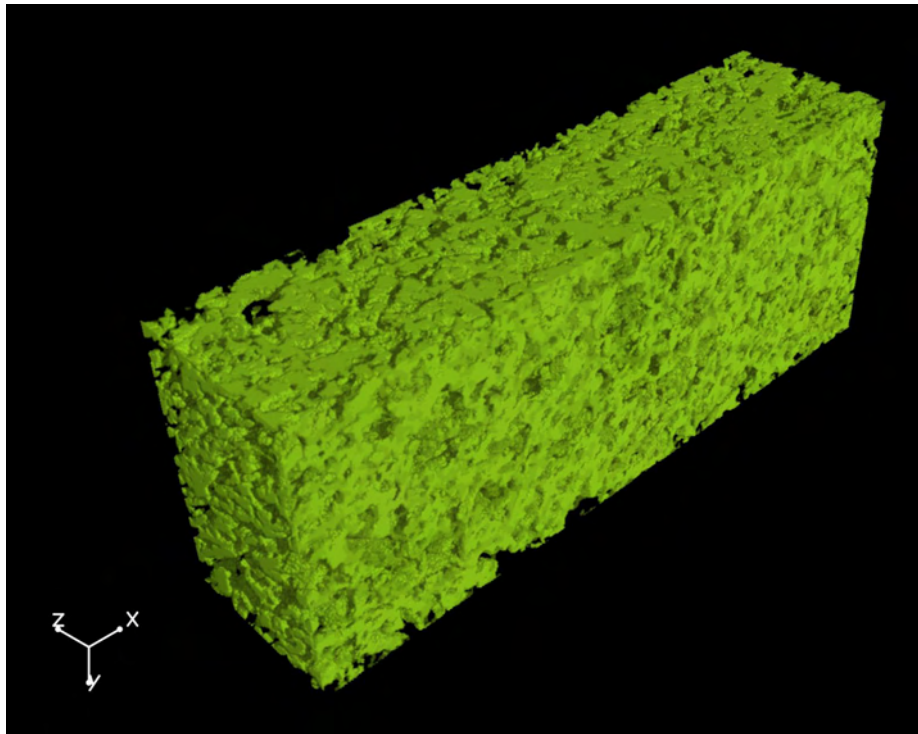


(b) Frontansicht der ML-Elektrode.

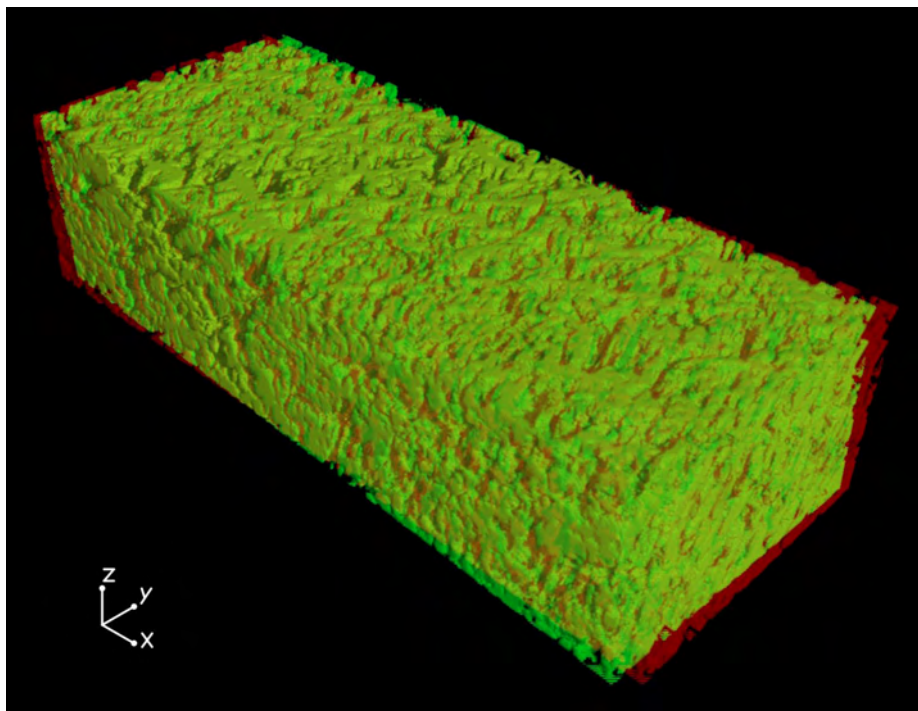
Abbildung 4.38: Aufsicht und Frontansicht der rekonstruierten ML-Elektrode.

für die AB-MEA ($879 \text{ mW mg}^{-1} \pm 88 \text{ mW mg}^{-1}$). Dies zeigt, dass eine verbesserte Porosität und verminderte mittlere Porengröße einen positiven Einfluss auf die Pt-Ausnutzung hat.

Die aus den FIB-Daten erhaltene Porengrößenverteilung ist in Abbildung 4.40 dargestellt. Die Häufigkeit der Porengrößen ist absolut und prozentual angegeben. Im Gegensatz zur AB-MEA zeichnet sich die ML-MEA durch eine wesentlich schmalere Porengrößenverteilung mit einer um den Faktor 2 geringeren mittleren arithmetischen Porengröße ($118 \text{ nm} \pm 76 \text{ nm}$) aus.



(a) Perspektivische Ansicht.



(b) Stereoperspektivische Ansicht.

Abbildung 4.39: Perspektivische und stereoperspektivische Ansicht der ML-Elektrode.

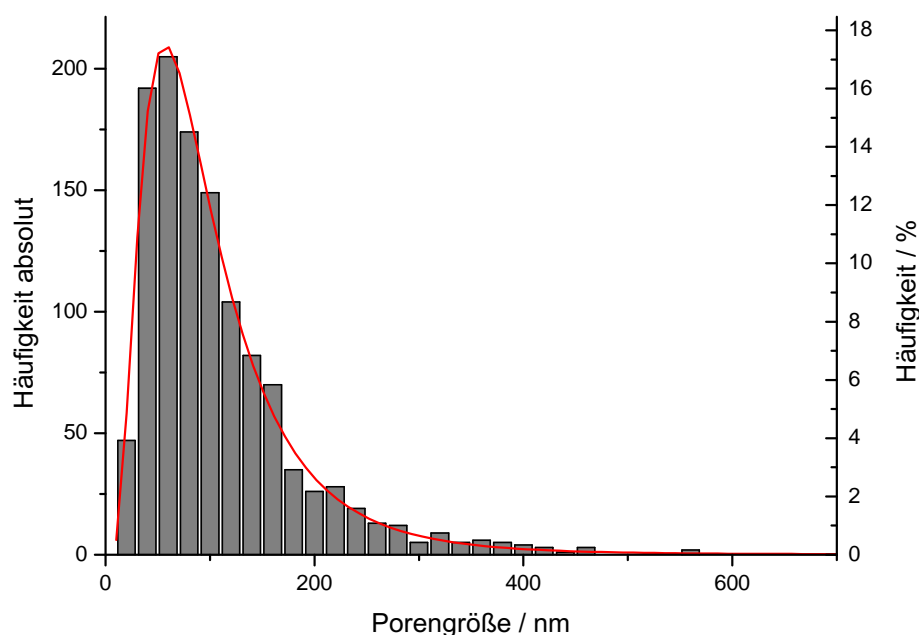


Abbildung 4.40: Porengrößenverteilung der ML-Elektrode.

Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der ML-MEA (Abbildung 4.41) bestätigt die Ergebnisse der FIB-Tomographie bezüglich Porosität ($56,4\% \pm 5,0\%$) und mittlerer arithmetischer Porengröße ($113\text{ nm} \pm 32\text{ nm}$). Die SE-Abbildung der ML-MEA (Abbildung 4.41a) zeigt die sehr homogene Porosität auf. Im Gegensatz zur AB-MEA tritt bei der ML-MEA keine bis wenig Katalysatoragglomeration auf. Dies kann anhand der BSE-Abbildung (4.41b) verdeutlicht werden. Auffällig ist die etwa fünf Mal höhere Elektrodendicke der ML-MEA ($23,8\text{ }\mu\text{m} \pm 1,9\text{ }\mu\text{m}$) im Vergleich zur AB-MEA ($5,5\text{ }\mu\text{m} \pm 0,7\text{ }\mu\text{m}$), obwohl bei beiden Methoden die gleiche Einwaage an rußgeträgtem Katalysator und 5 %-iger Nafion[®]-Lösung verwendet wurde. Anhand der in Kapitel 4.1.2 bestimmten tatsächlichen Katalysatorbeladung der MEAs kann das Verhältnis zwischen Beladung und Elektrodendicke weiter zugunsten der ML-MEA verschoben werden.

In Tabelle 4.9 sind alle Parameter der Elektrodenstruktur der ML-MEA zur Übersicht noch einmal aufgeführt. Auch bei dieser Probe stimmen die Werte, die mittels FIB-Tomographie und REM bestimmt wurden, gut überein. Der Vergleich zwischen den Porositäten der AB- und der ML-MEA zeigt, dass die Porosität der ML-MEA um 15-20 % höher liegt als die der AB-MEA. Eine Erhöhung der Porosität führt zu einer Erhöhung des Anteils der TPB und damit der Pt-Ausnutzung. Die mittlere arithmetische Porengröße der ML-MEA beträgt nur etwa die Hälfte bis zu einem Drittel derer der AB-MEA. Mit einem Wert von 1,11 liegt die geometrische Tortuosität der ML-MEA in der gleichen Größenordnung wie die der AB-MEA. Dies zeigt, dass auch bei der ML-MEA die meisten Porenkanäle

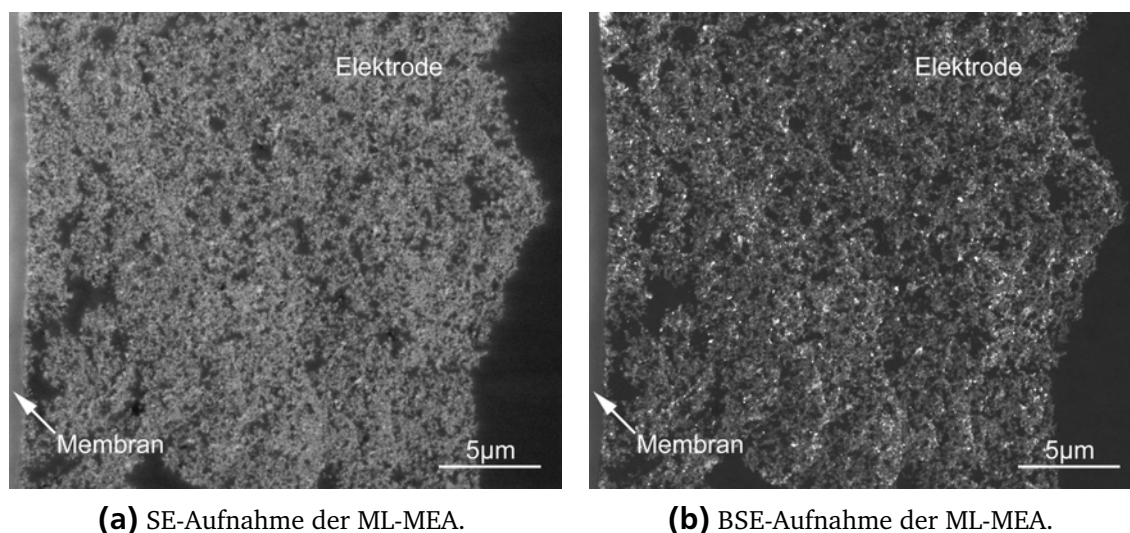


Abbildung 4.41: SE- und BSE-Aufnahmen der ML-MEA.

eine relativ direkte Verbindung zwischen der GDL und der Nafion[®]-Membran darstellen und somit den Austrag des Wassers aus der Elektrode begünstigen.

Tabelle 4.9: Porenparameter der ML-Elektrode.

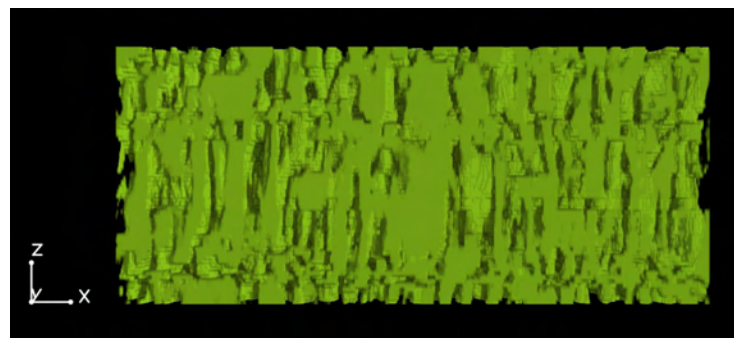
	ML-MEA
Porosität (FIB-Tomographie)	62,6 % \pm 5,0 %
Porosität (REM)	56,4 % \pm 5,0 %
mittlere Porengröße (FIB-Tomographie)	118 nm \pm 76 nm
mittlere Porengröße (REM)	113 nm \pm 32 nm
mittlere geometrische Tortuosität	1,11 \pm 0,06

4.4.3 Rekonstruktion der DECAL-MEA

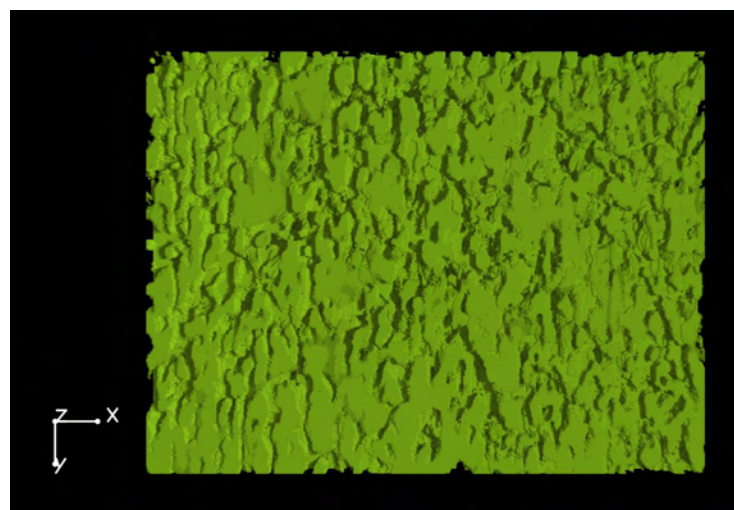
Ebenso wie die AB- und die ML-MEA wurde auch die DECAL-MEA mittels FIB-Tomographie charakterisiert. Die 3D-Rekonstruktionen der DECAL-MEA sind in den Abbildungen 4.42 und 4.43 dargestellt. Sowohl Auf- (Abbildung 4.42a) als auch Frontansicht (Abbildung 4.42b) zeigen eine dichte Elektrodenstruktur der DECAL-MEA mit einer Porosität von 44,5 % \pm 5,0 %. Die Verteilung der Poren erscheint relativ homogen über das vermessene Volumen. In der Abbildung der Aufsicht (Abbildung 4.42a) sind am unteren Rand Stapelfehler der Einzelbilder zu erkennen. Die DECAL-Probe wurde als erste der drei Proben mittels FIB/REM-Serienschnitten untersucht. Nach einigen Optimierungsschritten konnten die vorhandenen Datensätze ermittelt werden. Jedoch konnte

die Probendrift nicht vollständig verhindert werden. Vor allem die Probendrift in Schnittrichtung (z-Richtung) kann nicht mittels einer Software (z.B. ImageJ) herausgerechnet werden. Aus diesem Grund sind die Stapelfehler, die als Stauchung oder Streckung der Probe auftreten, in dieser Probe besonders prominent.

Eine Aktualisierung der Zeiss Mikroskop Software im Anschluss an die Untersuchung der DECAL-MEA ermöglichte die Verwendung niedrigerer FIB-Ströme. Dies führte zu einer geringeren Schädigung der Elektrodenstrukturen der AB- und ML-MEA im Vergleich zur DECAL-MEA und damit auch zu einer Verbesserung der Auflösung dieser Rekonstruktionen im Vergleich zur Rekonstruktion der DECAL-MEA.



(a) Aufsicht der DECAL-Elektrode.



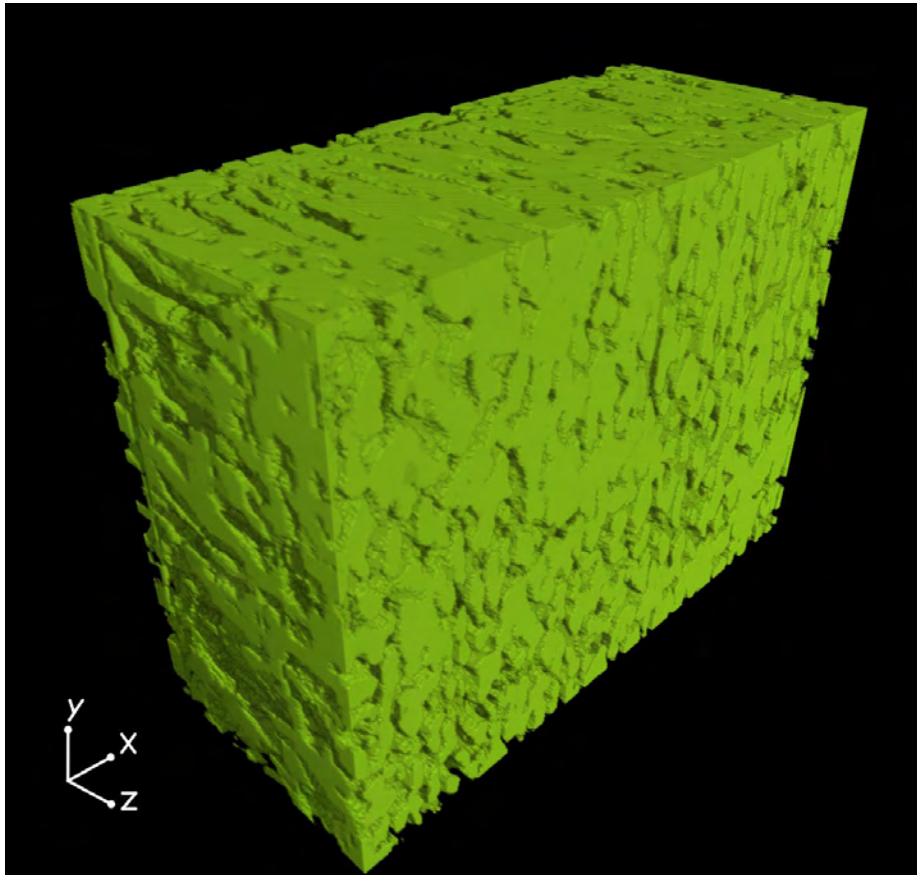
(b) Frontansicht der DECAL-Elektrode.

Abbildung 4.42: Aufsicht und Frontansicht der rekonstruierten DECAL-Elektrode.

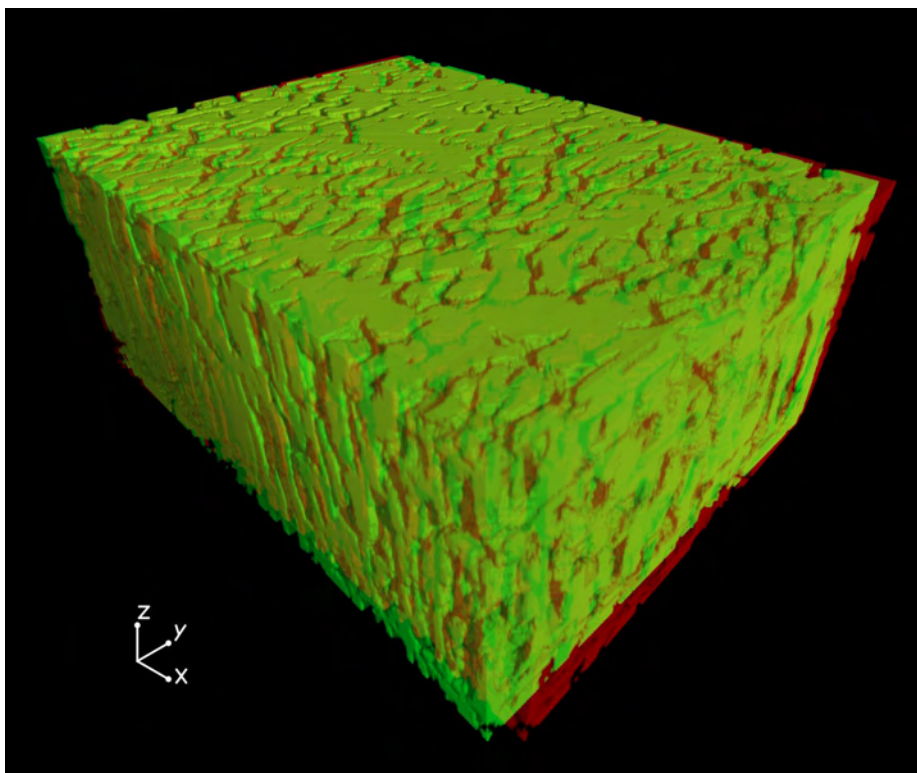
Die perspektivische und stereoperspektivische Ansicht der DECAL-MEA (Abbildung 4.43) zeigt deutlich eine säulenartige Elektrodenstruktur. Unter Berücksichtigung der zuvor beschriebenen Stauchung und Streckung der Rekonstruktion durch die Probendrift in Schnittrichtung, kann diese Aussage jedoch nicht mit Sicherheit getroffen werden. In den Bereichen des rekonstruierten Volumens, in denen vermutlich keine Stauchung

oder Streckung stattgefunden hat (Abbildung 4.43a, sichtbare x-y-Fläche), sind keine Hinweise auf eine säulenartige Elektrodenstruktur zu erkennen. Jedoch ist auch in diesem Bereich eine sehr dichte Elektrodenstruktur zu beobachten. Dies spiegelt sich auch in den Problemen bei der Bestimmung der elektrochemischen Kenngrößen wie maximale Leistung, Pt-Ausnutzung oder maximaler Strom wieder. Die DECAL-MEA lieferte nur sehr geringe Ströme kombiniert mit einer schnell abfallenden Polarisationskennlinie. Die sehr dichte Struktur der DECAL-MEA ist vermutlich der Hauptgrund für die schlechten elektrochemischen Kennwerte. Sie behindert sowohl die Zugänglichkeit der Katalysatorpartikel als auch den Gasfluss und die Befeuchtung der Elektrode und der Nafion[®]-Membran, so dass weder das volle Potential der elektrochemischen Aktivität ausgenutzt, noch die volle Leitfähigkeit des Nafions[®] erreicht werden kann.

Die Porengrößenverteilung der DECAL-MEA ist in Abbildung 4.44 dargestellt und weist ein ähnliches Aussehen wie das der ML-MEA mit einer schmalen Verteilung und vielen kleinen Poren auf. Die mittlere arithmetische Porengröße beträgt $106 \text{ nm} \pm 55 \text{ nm}$ und liegt somit ebenfalls in der gleichen Größenordnung wie die der ML-MEA.



(a) Perspektivische Ansicht.



(b) Stereoperspektivische Ansicht.

Abbildung 4.43: Perspektivische und stereoperspektivische Ansicht der DECAL-Elektrode.

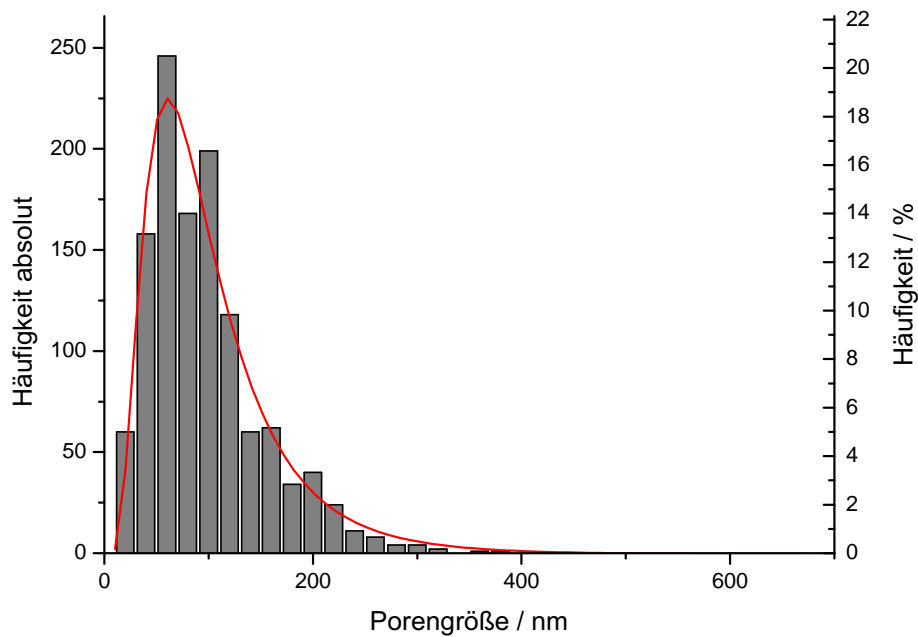


Abbildung 4.44: Porengrößenverteilung der DECAL-Elektrode.

Auch die DECAL-MEA wurde zur Überprüfung der FIB-Analyse mittels REM untersucht. Jedoch war die Elektrodenstruktur so dicht, dass weder die Porosität noch die mittlere arithmetische Porengröße bestimmt werden konnten. Die REM-Aufnahmen sind in Abbildung 4.45 dargestellt. Sowohl die SE- (Abbildung 4.45a) als auch die BSE-Aufnahme (Abbildung 4.45b) zeigen deutlich die sehr dichte Elektrodenstruktur. Zusätzlich kann anhand der BSE-Aufnahme eine grundsätzlich homogene Verteilung der rußgetragerten Katalysatorpartikel festgestellt werden, obwohl auch hier die bereits in Kapitel 4.3.2 beschriebene Platinansammlung an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Nafion[®]-Membran wieder zu beobachten ist.

Die geometrischen Parameter der DECAL-MEA sind in Tabelle 4.10 zusammengefasst. Obwohl eine Bestimmung der Porosität mittels REM nicht möglich war, konnte mittels der FIB-Tomographie eine Porosität von ca. 45 % ermittelt werden. Als Erklärung für diese großen Unterschiede können zwei verschiedene Theorien angeführt werden.

1. Das zur Einbettung der MEAs für die REM-Probenpräparation verwendete Epoxidharz streut bei der sehr dichten DECAL-MEA mit der gleichen Intensität wie der Kohlenstoffträger. Aus diesem Grund ist keine Unterscheidung zwischen Epoxidharz (= Porenvolumen) und dem Kohlenstoffträger möglich.

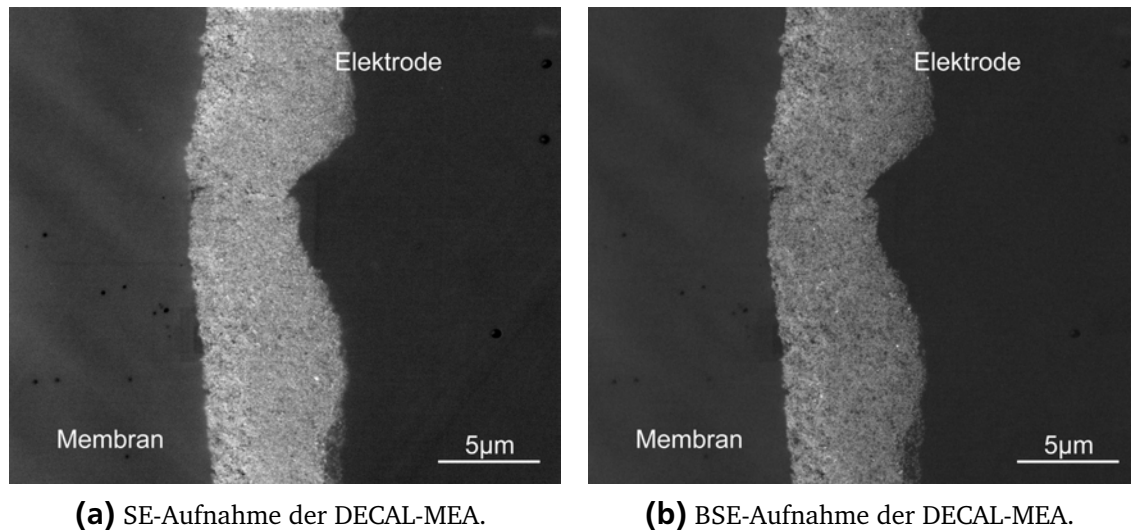


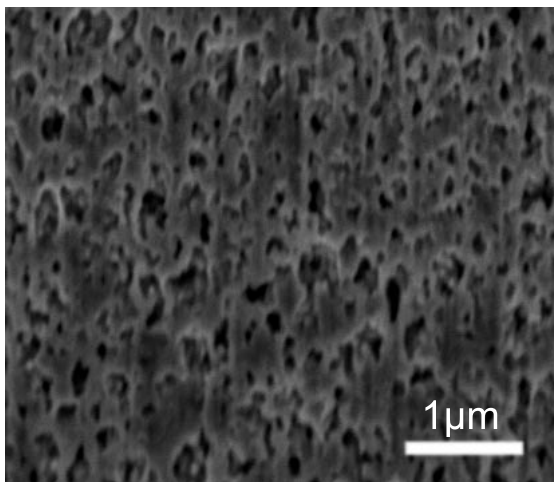
Abbildung 4.45: SE- und BSE-Aufnahmen der DECAL-MEA.

2. Für die REM-Untersuchung wurde eine Probe von der DECAL-MEA präpariert, die eine wesentliche dichtere Struktur aufweist als die mittels FIB-Tomographie charakterisierte Probe.

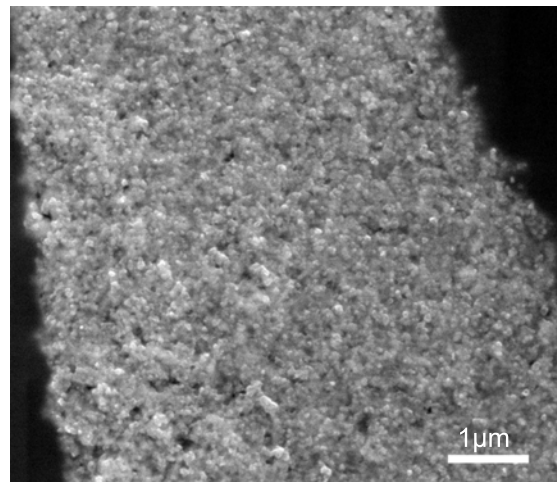
Tabelle 4.10: Porenparameter der DECAL-Elektrode.

	DECAL-MEA
Porosität (FIB-Tomographie)	44,5 % \pm 5,0 %
Porosität (REM)	nicht auswertbar
mittlere Porengröße (FIB-Tomographie)	106 nm \pm 55 nm
mittlere Porengröße (REM)	nicht auswertbar
mittlere geometrische Tortuosität	1,09 \pm 0,06

Eine Gegenüberstellung der SE-Aufnahme des FIB-Schnittes und der SE-Aufnahme des Ultramikrotomie-Dünnschnittes (Abbildung 4.46) deutet darauf hin, dass es sich bei der SE-Aufnahme des Ultramikrotomie-Dünnschnitts um eine Probenstelle handelt, bei der nicht etwa die Porosität so gering ist, dass eine Auswertung nicht möglich ist, sondern bei der die geringe mittlere Porengröße der einschränkende Faktor ist. Die mittleren Porengrößen sind kleiner als die Dicke des Ultramikrotomie-Dünnschnittes, so dass hinter einer Pore jeweils Katalysatormaterial vorhanden ist. Daher können Anfang und Ende der Poren nur sehr schwierig bestimmt werden.



(a) SE-Aufnahme des FIB-Schnittes der DECAL-MEA.



(b) SE-Aufnahme des Ultramikrotomie-Dünnschnittes der DECAL-MEA.

Abbildung 4.46: Vergleich der SE-Aufnahmen eines FIB-Schnittes und eines Ultramikrotomie-Dünnschnittes der DECAL-MEA.

5 Schlussfolgerung und Ausblick

Zu Beginn dieser Arbeit wurde das Ziel formuliert, einen Zusammenhang zwischen der Elektrodenstruktur und dem Wasserhaushalt der PEM-Brennstoffzelle herzustellen. Dieses Ziel wurde weitgehend erreicht. Mit Hilfe der eingesetzten Charakterisierungsmethoden war es möglich, strukturelle Parameter wie z. B. Porosität und geometrische Tortuosität sowie die Elektrodendicken vor und nach Einsatz im Brennstoffzellenteststand zu bestimmen. Zusammen mit den erhobenen elektrochemischen Daten konnte eine Verbindung zwischen Elektrodenstruktur und Leistungsfähigkeit der untersuchten MEAs bestätigt werden.

Anhand der *Begin-of-Life* und *End-of-Life* Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die im Fachgebiet Erneuerbare Energien entwickelte ML-Präparationsmethode in Bezug auf die Leistungsdichte Ergebnisse erzielt, die mit der nach dem Standardpräparationsverfahren präparierten AB-MEA vergleichbar sind. In Bezug auf die Platin-Ausnutzung übertrifft die ML-MEA die Platin-Ausnutzung der AB-MEA um einen Faktor von mehr als zwei, da bei der ML-MEA nur etwa 40 % der bei der AB-MEA eingesetzten Katalysatormenge für die gleiche Leistung benötigt wurden. Diese Unterschiede in der Pt-Beladung der Elektroden lassen sich auf die Präparationsmethode zurückführen. Die geringere Platin-Beladung bedeutet bei gleicher Leistung eine Kostenersparnis von 60 % gegenüber der konventionellen AB-Methode. Die anschließende strukturelle Analyse der Elektrodenschichten mittels Rasterelektronenmikroskopie zeigte, dass die Elektrodenschichten der ML-MEA im Vergleich zur AB-MEA wesentlich homogener aufgebaut sind und im Mittel eine mehr als fünf mal so große Elektrodendicke aufweisen. Dies ist im ersten Augenblick aufgrund der zuvor bestimmten tatsächlich aufgetragenen Katalysatormenge verwunderlich, wird aber durch die wesentlich höhere Porosität der Elektroden der ML-MEA erklärt. Die DECAL-MEA, die zum besseren strukturellen Vergleich mit den gleichen Herstellungsparametern wie die beiden anderen MEAs und ohne den üblicherweise verwendeten Füller und Binder PTFE hergestellt wurde, lieferte hingegen nur eine sehr geringe Leistungsdichte und erreichte daher auch nur eine sehr geringe Platin-Ausnutzung. Die REM-Aufnahmen zeigen, dass die Struktur der DECAL-MEA sehr dicht ist, so dass vermutlich die elektrochemisch aktiven Zentren (TPB) für die Edukte nicht ausreichend

zugänglich waren.

Bei den Untersuchungen zum Wasserhaushalt der PEM-Brennstoffzelle mittels ESEM konnte ein Modell zur Wasserbildung auf den Elektrodenoberflächen erstellt werden. Mit Hilfe einer Modellelektrode konnte gezeigt werden, dass nach kompletter Sättigung der Nafion[®]-Membran mit Wasser eine Kondensation des in der Probenkammer vorhandenen Wasserdampfes an der Elektrodenoberfläche stattfindet und nicht, wie zuerst vermutet, das Wasser durch Kapillarkräfte von der gesättigten Nafion[®]-Membran zur Elektrodenoberfläche transportiert wird. Die Bestimmung der Kontaktwinkel der Wassertropfen auf der Elektrodenoberfläche ermöglichte es, Aussagen über die Hydrophobizität der Elektroden und somit auch über Vorteile beim Wasserhaushalt zu treffen. So zeigten Zhang *et al.* [114], dass eine hohe Hydrophobizität den Austrag des flüssigen Wassers aus der Zelle begünstigt und somit ein Fluten der Porenkanäle reduziert. Bei den vorliegenden Proben besitzt die ML-MEA mit einem Kontaktwinkel von 130° eine sehr hohe Hydrophobizität, die immer noch ein leichtes Benetzen der Elektrodenoberfläche zur Befuchtung des protonenleitenden Polymers ermöglicht, ohne die Porenkanäle zu fluten. Die AB-MEA erreichte einen nahezu identischen Kontaktwinkel von 125° und kann somit ebenfalls von den Vorteilen der Hydrophobizität profitieren. Im Gegensatz zu den beiden stark hydrophoben Elektroden der AB- und ML-MEA besaß die Elektrode der DECAL-MEA nur einen Kontaktwinkel von 80° und wird somit als hydrophil definiert. Somit besteht zusätzlich zu der Problematik der sehr dichten Elektrodenstruktur noch das Problem der Porenkanalflutung. Dies ist ein weiterer Grund für die schlechten elektrochemischen Kennwerte der DECAL-MEA.

Die Untersuchung des Kaltstartverhaltens der PEM-Brennstoffzelle wurde ebenfalls an den drei unterschiedlich präparierten MEAs durchgeführt, um einen Einfluss der Elektrodenstruktur auf etwaige Schädigungen zu bestimmen. Zusätzlich wurde der Unterschied zwischen trocken und feucht zyklerten MEAs untersucht, da besonders im automobilen Anwendungsbereich durchaus ein Interesse an der Schädigung der Elektrodenstrukturen und dem damit verbundenen Einbruch der Leistung der Brennstoffzelle durch Frostschäden besteht. Im Gegensatz zu Alink *et al.* [76], die Frier-Tau-Zyklen an PEM-Brennstoffzellenstacks und GDLs durchgeführt haben, konnten keine gravierenden Schädigungen der MEAs nach den Frier-Tau-Zyklen festgestellt werden. Bei der AB-MEA jedoch konnte eine leichte Vergrößerung der Elektrodendicke der feucht zyklerten MEAs festgestellt werden. Hierfür ist vermutlich das Nafion[®] in der Elektrode verantwortlich,

das bei der MEA-Präparation eingesetzt wurde. Eine weitere Erklärung liegt in der Aufspaltung der Nanoporen des Rußträgers durch das während der Frier-Tau-Zyklen gebildete Eis. Bei der ML- und der DECAL-MEA konnte dieser Effekt nicht beobachtet werden. Allerdings ist die statistische Abweichung der Elektrodendicken der ML-MEA Proben, die im feuchten Zustand zyklisiert wurden, wesentlich größer als die der trockenen zyklisierten Proben. Dies deutet auf große Unterschiede in den Elektrodendicken an den untersuchten Stellen hin und kann somit auch ein Anzeichen für ein Aufquellen des Nafions[®] und damit ein Aufweiten der Elektrodenstruktur an einigen Stellen der ML-MEA sein. Zusätzlich konnte bei der DECAL-MEA eine Ansammlung von rußgeträgertem Platinkatalysator an der Grenzfläche zwischen Nafion[®]-Membran und Elektrode, bzw. an der der Nafion[®]-Membran gegenüberliegenden Elektrodenseite beobachtet werden. Diese Ansammlung ist vermutlich auf die Präparation zurückzuführen und ist nicht durch eine Umlagerung der Katalysatorpartikel zu erklären, da sie bei allen fünf Proben an unterschiedlichen Positionen in der Elektrode auftritt.

Da weder die Transmissions- noch die Rasterelektronenmikroskopie es erlauben, 3D-Daten zu Porosität, Porengrößenverteilung und geometrischer Tortuosität zu erheben, wurde in der vorliegenden Arbeit zusätzlich die FIB-Tomographie eingesetzt. Bis 2010 gab es keine Veröffentlichungen zur 3D-Rekonstruktion von Teilen der PEM-Brennstoffzelle. Dass nahezu zeitgleich zur Veröffentlichung dieses Teils der vorliegenden Arbeit [100] eine weitere Veröffentlichung von Thiele *et al.* [101] zur 3D-Rekonstruktion von Elektrodenstrukturen in PEM-Brennstoffzellen publiziert wurde, zeigt die Aktualität dieses Themas. Im Gegensatz zur Arbeit von Thiele *et al.*, die sich ausschließlich auf die Untersuchung der Struktur der Elektrode sowie auf die Optimierung der Rekonstruktionsparameter konzentriert, konnte in der vorliegenden Arbeit und der daraus resultierenden Veröffentlichung der Zusammenhang zwischen der 3D-Struktur und der Leistungsfähigkeit der PEM-Brennstoffzelle hergestellt werden. Die Methode der FIB-Segmentierung und gleichzeitiger SE-Abbildung der FIB-Schnitte mit anschließender 3D-Rekonstruktion ist im Bereich der Metallurgie bereits eine gängige Methode. Aufgrund der hohen Porositäten und der hohen Anteile an Polymeren in den PEM-Elektroden stellt die Präparation der Proben sowie die Durchführung der FIB-Segmentierung an PEM-Elektroden jedoch eine große Herausforderung dar, die nur mit viel Geduld, Zeit und Ideenreichtum bewältigt werden kann. Die Daten, die anhand der 3D-Rekonstruktionen erhoben wurden, zeigen jedoch eindrucksvoll, dass die FIB-Tomographie einige wichtige Probenparameter liefert, die momentan mit anderen Methoden nicht untersucht

werden können. So konnte beispielsweise die geometrische Tortuosität der Porenkanäle in den Elektroden berechnet werden, die ein Maß für die Konnektivität zwischen GDL und Nafion[®]-Membran darstellt. Darüber hinaus konnten die Porositäten der drei MEAs bestimmt werden, ohne auf eine Einschränkung der Datenqualität aufgrund der Zweidimensionalität von REM- und TEM-Abbildungen achten zu müssen. Die FIB-Tomographie ermöglichte es, den Einfluss der Elektrodenstruktur auf die Leistung der PEM-Brennstoffzelle zu untersuchen. So konnte beispielsweise die sehr hohe Porosität der ML-MEA als Erklärung für die mehr als zwei Mal höhere Pt-Ausnutzung der ML-MEA im Vergleich zur AB-MEA herangezogen werden. Da sich eine erhöhte Porosität gepaart mit einer Porengröße in der Größenordnung der TPB positiv auf eben jene auswirkt [25, 123], erreicht die ML-MEA trotz deutlich größerer Elektrodendicke und geringerer Pt-Beladung eine wesentlich größere Pt-Ausnutzung. Die bereits zuvor erwähnte Tortuosität war für alle drei MEAs identisch und begünstigt somit den Wasseraustrag aus der Elektrode. Im Falle der DECAL-MEA zeigte auch die FIB-Tomographie eine sehr dichte Struktur der DECAL-Elektrode auf, jedoch war die Bestimmung der Porosität und der Porengrößen im Gegensatz zur Untersuchung mittels REM hier möglich. Dies zeigt einen weiteren Vorteil der FIB-Tomographie gegenüber der konventionellen Elektronenmikroskopie auf: Auch Proben, die mittels Elektronenmikroskopie nicht charakterisierbar sind, können mittels der FIB-Tomographie charakterisiert werden.

Die FIB-Tomographie stellt als abbildende Charakterisierungsmethode eine interessante Alternative zur klassischen Elektronenmikroskopie dar. Jedoch darf der Zeit- und Arbeitsaufwand, der zwischen der Probenpräparation, FIB-Segmentierung, Bildbearbeitung und tatsächlicher Rekonstruktion aufgewendet wird, nicht unterschätzt werden. Für jede der in der vorliegenden Arbeit vorgestellten 3D-Rekonstruktionen wurde etwa ein halbes Jahr zur Vorbereitung, Durchführung und Auswertung benötigt. Daher stellt sich die Frage, ob die FIB-Tomographie in der Brennstoffzellenforschung als Routinemethode eine Zukunft hat, oder ob nicht besser auf die Röntgencomputertomographie, deren Auflösungsvermögen ebenfalls im Submikrometerbereich liegt, zurückgegriffen werden sollte.

Anhand der mittels in-situ Feuchteuntersuchungen im ESEM gewonnenen Erkenntnisse zur Hydrophobizität der Elektroden und dem Modell zur Wasserbildung an der Elektrodenoberfläche sowie der mittels FIB-Tomographie erhaltenen 3D-Daten bezüglich Porosität, Porengrößenverteilung und Tortuosität der verschiedenen Elektroden, hat sich das ML-Präparationsverfahren als vielversprechende Methode zur Präparation von

MEAs für PEM-Brennstoffzellen herausgestellt. Mit Hilfe der gewonnenen Ergebnisse kann die Methode weiter verbessert werden, um die Platin-Ausnutzung und die maximale Leistung noch zu steigern. Dies hätte ein Sinken der Kosten und damit eine bessere Wirtschaftlichkeit der PEM-Brennstoffzelle zur Folge. Ein möglicher Ansatzpunkt, um dies zu erreichen, wurde bereits in der Literatur diskutiert. Boyer *et al.* [124] sowie Wang *et al.* [125] konnten mittels mathematischer Modelle zeigen, dass eine Verminderung der Elektrodendicke mit einer Erhöhung der maximalen Stromdichte und damit auch der Leistung einhergeht. Da die Elektrodendicke der ML-MEA um einen Faktor fünf größer ist als die der AB-MEA, wäre ein nächster möglicher Schritt, die Elektrodendicke der ML-MEA durch den Einsatz von weniger, aber dafür eventuell höher beladenem, rußgeträgertem Platinkatalysator zu vermindern und somit die Platin-Ausnutzung weiter zu erhöhen. Da eine große Elektrodendicke auch immer Probleme mit dem Wasserhaushalt nach sich zieht, sollte eine Verminderung der Elektrodendicke gleichzeitig eine Erhöhung der maximalen Leistung hervorrufen.

Die Ergebnisse zeigen auch, dass eine möglichst hohe Porosität mit einer mittleren Porengröße im Bereich der Größenordnung der TPB und einer niedrigen geometrischen Tortuosität hohe Platin-Ausnutzungen und Leistungsdichten ermöglichen. Es ist somit sinnvoll, neue Methoden, mit denen ein möglichst gleichmäßig poröses Netzwerk gebildet werden kann, zu entwickeln.



Literaturverzeichnis

- [1] VDI Nachrichten. 'Stromer fahren um die Welt - mit an Bord erzeugtem Strom' (2011).
 - [2] Auto Bild. 'Daimler gibt Gas' (2011).
 - [3] Daimler AG. 'Linde und Daimler treiben Infrastrukturaufbau für Brennstoffzellenfahrzeuge weiter voran' (2011).
 - [4] Der Spiegel. 'Daimler baut Brennstoffzellen-Großserie ab 2014' (2011).
 - [5] manager magazin. 'Brennstoffzelle bietet Deutschland große Chancen' (2011).
 - [6] Danilatos, G. 'Introduction to the ESEM Instrument'. *Microsc. Res. Tech.*, **25**, 5-6, (1993) 354–361.
 - [7] Donald, A. 'The use of environmental scanning electron microscopy for imaging wet and insulating materials'. *Nat. Mater.*, **2**, 8, (2003) 511–516.
 - [8] Scheiba, F. 'Electrode Structures of Polymer-Electrolyte Fuel Cells (PEFC)'. Ph.D. thesis, TU Darmstadt (2008).
 - [9] Pressedienst des Deutschen Bundestags. '68. Sitzung des Deutschen Bundestags' (2010).
 - [10] CDU/CSU/FDP. 'Entwurf eines Elften Gesetzes zur Änderung des Atomgesetzes' (2010).
 - [11] CDU/CSU/FDP. 'Entwurf eines Zwölften Gesetzes zur Änderung des Atomgesetzes' (2010).
 - [12] CDU/CSU/FDP. 'Entwurf eines Gesetzes zur Errichtung eines Sondervermögens 'Energie- und Klimafonds' (EKFG)' (2010).
 - [13] Presse- und Informationsamt der Bundesregierung. 'Bundesregierung setzt Laufzeitverlängerung für drei Monate aus' (2011).
 - [14] Presse- und Informationsamt der Bundesregierung. 'Ethikkommission für sichere Energieversorgung eingesetzt' (2011).
-

-
- [15] CDU/CSU/FDP. 'Entwurf eines dreizehnten Gesetzes zur Änderung des Atomgesetzes' (2011).
- [16] United States Department of Energy. 'Hydrogen Posture Plan - An Integrated Research, Development and Demonstration Plan' (2006).
- [17] United States Department of Energy. 'DOE Hydrogen Program Record' (2009).
- [18] National Renewable Energy Laboratory. 'Fuel Cell System Cost for Transportation - 2008 Cost Estimate' (2006).
- [19] Wilson, M. and Gottesfeld, S. 'Thin-Film Catalyst Layers for Polymer Electrolyte Fuel-Cell Electrodes'. *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 1, (1992) 1–7.
- [20] Vielstich, W., Lamm, A. and Gasteiger, H. A., editors. *Handbook of Fuel Cells*. John Wiley and Sons, 2003.
- [21] Peuckert, M., Yoneda, T., Betta, R. A. D. and Boudart, M. 'Oxygen Reduction on Small Supported Platinum Particles'. *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 5, (1986) 944–947.
- [22] Giordano, N., Passalacqua, E., Pino, L., Arico, A., Antonucci, V., Vivaldi, M. and Kinoshita, K. 'Analysis of platinum particle size and oxygen reduction in phosphoric acid'. *Electrochim. Acta*, **36**, 13, (1991) 1979 – 1984.
- [23] Maillard, F., Martin, M., Gloaguen, F. and Leger, J.-M. 'Oxygen electroreduction on carbon-supported platinum catalysts. Particle-size effect on the tolerance to methanol competition'. *Electrochim. Acta*, **47**, 21, (2002) 3431 – 3440.
- [24] www.ndt-ed.org/GeneralResources/MaterialProperties/ET/ET_matlprop_Misc_Matls.htm.
- [25] O'Hayre, R., Barnett, D. M. and Prinz, F. B. 'The triple phase boundary - A mathematical model and experimental investigations for fuel cells'. *J. Electrochem. Soc.*, **152**, 2, (2005) A439–A444.
- [26] Larminie, J. and Dicks, A. *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons, Inc., 1999.
- [27] O'Hayre, R., Cha, S.-W., Colella, W. and Prinz, F. B. *Fuel Cell Fundamentals*. John Wiley & Sons, Inc., 2009.
- [28] Eikerling, M. and Kornyshev, A. 'Modelling the performance of the cathode catalyst layer of polymer electrolyte fuel cells'. *J. Electroanal. Chem.*, **453**, 1-2, (1998) 89–106.

-
- [29] Eikerling, M., Kornyshev, A. A., Kuznetsov, A. M., Ulstrup, J. and Walbran, S. 'Mechanisms of proton conductance in polymer electrolyte membranes'. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 17, (2001) 3646–3662.
- [30] Eikerling, M. and Kornyshev, A. A. 'Proton transfer in a single pore of a polymer electrolyte membrane'. *J. Electroanal. Chem.*, **502**, 1-2, (2001) 1–14.
- [31] Eikerling, M., Paddison, S., Pratt, L. and Zawodzinski, T. 'Defect structure for proton transport in a triflic acid monohydrate solid'. *Chem. Phys. Lett.*, **368**, 1-2, (2003) 108–114.
- [32] Mauritz, K. A. and Moore, R. B. 'State of Understanding of Nafion'. *Chem. Rev.*, **104**, 10, (2004) 4535–4586.
- [33] Satterfield, M. B., Majsztrik, P. W., Ota, H., Benziger, J. B. and Bocarsly, A. B. 'Mechanical properties of Nafion and titania/Nafion composite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells'. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **44**, 16, (2006) 2327–2345.
- [34] Gierke, T. D., Munn, G. E. and Wilson, F. C. 'The morphology in nafion perfluorinated membrane products, as determined by wide- and small-angle x-ray studies'. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, **19**, 11, (1981) 1687–1704.
- [35] Gebel, G. and Lambard, J. 'Small-Angle Scattering Study of Water-Swollen Perfluorinated Ionomer Membranes'. *Macromolecules*, **30**, 25, (1997) 7914–7920.
- [36] Haubold, H., Vad, T., Jungbluth, H. and Hiller, P. 'Nano structure of Nafion: a SAXS study'. *Electrochim. Acta*, **46**, 10-11, (2001) 1559–1563.
- [37] Krivandin, A., Solov'eva, A., Glagolev, N., Shatalova, O. and Kotova, S. 'Structure alterations of perfluorinated sulfocationic membranes under the action of ethylene glycol (SAXS and WAXS studies)'. *Polymer*, **44**, 19, (2003) 5789–5796.
- [38] Kreuer, K. D. 'On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells'. *J. Membr. Sci.*, **185**, 1, (2001) 29–39.
- [39] Kim, M.-H., Glinka, C. J., Grot, S. A. and Grot, W. G. 'SANS Study of the Effects of Water Vapor Sorption on the Nanoscale Structure of Perfluorinated Sulfonic Acid (NAFION) Membranes'. *Macromolecules*, **39**, 14, (2006) 4775–4787.
- [40] Rollet, A.-L., Diat, O. and Gebel, G. 'A New Insight into Nafion Structure'. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 12, (2002) 3033–3036.

-
- [41] Rubatat, L., Gebel, G. and Diat, O. 'Fibrillar Structure of Nafion: Matching Fourier and Real Space Studies of Corresponding Films and Solutions'. *Macromolecules*, **37**, 20, (2004) 7772–7783.
- [42] Thompson, G. R., Ockner, R. K. and Isselbacher, K. J. 'Effect of mixed micellar lipid on the absorption of cholesterol and vitamin D3 into lymph.' *J. Clin. Invest.*, **48**, 1, (1969) 87–95.
- [43] Thompson, G. 'Absorption of fat-soluble vitamins and sterols'. *J. clin. Path.*, **24**, (1971) 85–89.
- [44] Schmidt-Rohr, K. and Chen, Q. 'Parallel cylindrical water nanochannels in Nafion fuel-cell membranes'. *Nat. Mater.*, **7**, 1, (2008) 75–83.
- [45] Schmidt-Rohr, K. 'Simulation of small-angle scattering curves by numerical Fourier transformation'. *J. Appl. Crystallogr.*, **40**, (2007) 16–25.
- [46] Moore, R. B. and Martin, C. R. 'Chemical and Morphological Properties of Solution-cast Perfluorosulfonate Ionomers'. *Macromolecules*, **21**, 5, (1988) 1334–1339.
- [47] Gebel, G., Aldebert, P. and Pineri, M. 'Structure and related properties of solution-cast perfluorosulfonated ionomer films'. *Macromolecules*, **20**, 6, (1987) 1425–1428.
- [48] Elliott, J., Hanna, S., Elliott, A. and Cooley, G. 'The swelling behaviour of perfluorinated ionomer membranes in ethanol/water mixtures'. *Polymer*, **42**, 5, (2001) 2251 – 2253.
- [49] Zawodzinski, T., Derouin, C., Radzinski, S., Sherman, R., Smith, V., Springer, T. and Gottesfeld, S. 'Water-Uptake by and Transport through Nafion 117 Membranes'. *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 4, (1993) 1041–1047.
- [50] Zawodzinski, T. A., Springer, T. E., Uribe, F. and Gottesfeld, S. 'Characterization of Polymer Electrolytes For Fuel-cell Applications'. *Solid State Ionics*, **60**, 1-3, (1993) 199–211.
- [51] Zawodzinski, T. A., Davey, J., Valerio, J. and Gottesfeld, S. 'The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes'. *Electrochim. Acta*, **40**, 3, (1995) 297–302.

-
- [52] Springer, T. E., Zawodzinski, T. A. and Gottesfeld, S. 'Polymer Electrolyte Fuel-cell Model'. *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 8, (1991) 2334–2342.
- [53] Manke, I., Hartnig, C., Kardjilov, N., Riesemeier, H., Goebbels, J., Kuhn, R., Krueger, P. and Banhart, J. 'In situ Synchrotron X-ray Radiography Investigations of Water Transport in PEM Fuel Cells'. *Fuel Cells*, **10**, 1, (2010) 26–34.
- [54] Hartnig, C., Manke, I., Kuhn, R., Kleinau, S., Goebbels, J. and Banhart, J. 'High-resolution in-plane investigation of the water evolution and transport in PEM fuel cells'. *J. Power Sources*, **188**, (2009) 468–474.
- [55] Litster, S., Sinton, D. and Djilali, N. 'Ex situ visualization of liquid water transport in PEM fuel cell gas diffusion layers'. *J. Power Sources*, **154**, 1, (2006) 95–105.
- [56] Ye, Q. and Van Nguyen, T. 'Three-dimensional simulation of liquid water distribution in a PEMFC with experimentally measured capillary functions'. *J. Electrochem. Soc.*, **154**, 12, (2007) B1242–B1251.
- [57] Krüger, P., Markoetter, H., Haussmann, J., Klages, M., Arlt, T., Banhart, J., Hartnig, C., Manke, I. and Scholta, J. 'Synchrotron X-ray tomography for investigations of water distribution in polymer electrolyte membrane fuel cells'. *J. Power Sources*, **196**, 12, (2011) 5250–5255.
- [58] Roth, C., Benker, N., Zils, S., Chenitz, R., Issanin, A. and Fuess, H. 'The oxidation behaviour of ruthenium in the presence of platinum and its effect on the electrocatalytic activity of Pt-Ru fuel cell catalysts'. *Z. Phys. Chem.*, **221**, 11-12, (2007) 1549–1567.
- [59] Mukerjee, S., Lee, S., Ticianelli, E., McBreen, J., Grgur, B., Markovic, N., Ross, P., Giallombardo, J. and Castro, E. D. 'Investigation of enhanced CO tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMo alloy catalyst'. *Electrochem. Solid St.*, **2**, 1, (1999) 12–15.
- [60] Roth, C., Goetz, M. and Fuess, H. 'Synthesis and characterization of carbon-supported Pt-Ru-WO_x catalysts by spectroscopic and diffraction methods'. *J. Appl. Electrochem.*, **31**, 7, (2001) 793–798.
- [61] Melke, J., Schoekel, A., Dixon, D., Cremers, C., Ramaker, D. E. and Roth, C. 'Ethanol Oxidation on Carbon-Supported Pt, PtRu, and PtSn Catalysts Studied by Operando X-ray Absorption Spectroscopy'. *J. Phys. Chem. C*, **114**, 13, (2010) 5914–5925.

-
- [62] Goetz, M. and Wendt, H. 'Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformat gas'. *Electrochim. Acta*, **43**, 24, (1998) 3637–3644.
- [63] Yu, P., Pemberton, M. and Plasse, P. 'PtCo/C cathode catalyst for improved durability in PEMFCs'. *J. Power Sources*, **144**, 1, (2005) 11–20.
- [64] Matsutani, K., Hayakawa, K. and Tada, T. 'Effect of Particle Size of Platinum and Platinum-Cobalt Catalysts on Stability Against Load Cycling'. *Platinum Met. Rev.*, **54**, 4, (2010) 223–232.
- [65] Travitsky, N., Ripenbein, T., Golodnitsky, D., Rosenberg, Y., Burshtein, L. and Peled, E. 'Pt-, PtNi- and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells'. *J. Power Sources*, **161**, 2, (2006) 782–789.
- [66] Malhotra, S. and Datta, R. 'Membrane-supported nonvolatile acidic electrolytes allow higher temperature operation of proton-exchange membrane fuel cells'. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 2, (1997) L23–L26.
- [67] Wang, J., Zhao, C. J., Zhang, G., Zhang, Y., Ni, J., Ma, W. J. and Na, H. 'Novel covalent-ionically cross-linked membranes with extremely low water swelling and methanol crossover for direct methanol fuel cell applications'. *J. Membr. Sci.*, **363**, 1-2, (2010) 112–119.
- [68] Luo, M., Huang, C., Liu, W., Luo, Z. and Pan, M. 'Degradation behaviors of polymer electrolyte membrane fuel cell under freeze/thaw cycles'. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **35**, 7, Sp. Iss. SI, (2010) 2986–2993.
- [69] Schulze, M., von Bradke, M., Reissner, R., Lorenz, M. and Gültzow, E. 'Characterization of polymers in PEFC-electrodes with EDX and XPS'. *Fresen. J. Anal. Chem.*, **365**, 1-3, (1999) 123–132.
- [70] Ettingshausen, F., Kleemann, J., Michel, M., Quintus, M., Fuess, H. and Roth, C. 'Spatially resolved degradation effects in membrane-electrode-assemblies of vehicle aged polymer electrolyte membrane fuel cell stacks'. *J. Power Sources*, **194**, 2, (2009) 899–907.
- [71] Robinson, V. N. E. 'Wet Stage Modification To A Scanning Electron-microscope'. *J. Microsc.-Oxford*, **103**, (1975) 71–77.
- [72] Danilatos, G. D. and Robinson, V. N. E. 'Principles of Scanning Electron Microscopy At High Specimen Chamber Pressures'. *Scanning*, **2**, 2, (1979) 72–82.

-
- [73] Danilatos, G. D. 'A Gaseous Detector Device For An Environmental SEM'. *Micron Microsc. Acta.*, **14**, 4, (1983) 307–318.
- [74] Yu, H., Schumacher, J., Zobel, M. and Hebling, C. 'Analysis of membrane electrode assembly (MEA) by environmental scanning electron microscope (ESEM)'. *J. Power Sources*, **145**, 2, (2005) 216–222.
- [75] Yu, H., Ziegler, C., Oszcipok, M., Zobel, M. and Hebling, C. 'Hydrophilicity and hydrophobicity study of catalyst layers in proton exchange membrane fuel cells'. *Electrochim. Acta*, **51**, 7, (2006) 1199–1207.
- [76] Alink, R., Gerteisen, D. and Oszcipok, M. 'Degradation effects in polymer electrolyte membrane fuel cell stacks by sub-zero operation—An in situ and ex situ analysis'. *J. Power Sources*, **182**, 1, (2008) 175–187.
- [77] Taylor, E., Anderson, E. and Vilambi, N. 'Preparation of High-Platinum-Utilization Gas-Diffusion Electrodes for Proton-Exchange-Membrane Fuel-Cells'. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 5, (1992) L45–L46.
- [78] Gülzow, E., Schulze, M., Wagner, N., Kaz, T., Reissner, R., Steinhilber, G. and Schneider, A. 'Dry layer preparation and characterisation of polymer electrolyte fuel cell components'. *J. Power Sources*, **86**, 1-2, (2000) 352–362.
- [79] Gülzow, E. and Kaz, T. 'New results of PEFC electrodes produced by the DLR dry preparation technique'. *J. Power Sources*, **106**, 1-2, (2002) 122–125.
- [80] Taylor, A. D., Kim, E. Y., Humes, V. P., Kizuka, J. and Thompson, L. T. 'Inkjet printing of carbon supported platinum 3-D catalyst layers for use in fuel cells'. *J. Power Sources*, **171**, (2007) 101–106.
- [81] Decher, G. 'Fuzzy nanoassemblies: Toward layered polymeric multicomposites'. *Science*, **277**, 5330, (1997) 1232–1237.
- [82] Izquierdo, A., Ono, S. S., Voegel, J. C., Schaaf, P. and Decher, G. 'Dipping versus spraying: Exploring the deposition conditions for speeding up layer-by-layer assembly'. *Langmuir*, **21**, 16, (2005) 7558–7567.
- [83] Michel, M., Ettingshausen, F., Scheiba, F., Wolz, A. and Roth, C. 'Using layer-by-layer assembly of polyaniline fibers in the fast preparation of high performance fuel cell nanostructured membrane electrodes'. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 25, (2008) 3796–3801.

-
- [84] Wolz, A., Zils, S., Michel, M. and Roth, C. 'Structured multilayered electrodes of proton/electron conducting polymer for polymer electrolyte membrane fuel cells assembled by spray coating'. *J. Power Sources*, **195**, 24, (2010) 8162–8167.
- [85] Rolison, D. R. 'Catalytic nanoarchitectures - The importance of nothing and the unimportance of periodicity'. *Science*, **299**, 5613, (2003) 1698–1701.
- [86] Blom, D. A., Dunlap, J. R., Nolan, T. A. and Allard, L. F. 'Preparation of cross-sectional samples of proton exchange membrane fuel cells by ultramicrotomy for TEM'. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 4, (2003) A414–A418.
- [87] Scheiba, F., Benker, N., Kunz, U., Roth, C. and Fuess, H. 'Electron microscopy techniques for the analysis of the polymer electrolyte distribution in proton exchange membrane fuel cells'. *J. Power Sources*, **177**, 2, (2008) 273–280.
- [88] Inkson, B. J., Mulvihill, M. and Mobus, G. '3D determination of grain shape in a FeAl-based nanocomposite by 3D FIB tomography'. *Scr. Mater.*, **45**, 7, (2001) 753–758.
- [89] De Winter, D. A. M., Schneijdenberg, C. T. W. M., Lebbink, M. N., Lich, B., Verkleij, A. J., Drury, M. R. and Humbel, B. M. 'Tomography of insulating biological and geological materials using focused ion beam (FIB) sectioning and low-kV BSE imaging'. *J. Microsc.-Oxford*, **233**, 3, (2009) 372–383.
- [90] Lasagni, F., Lasagni, A., Engstler, M., Degischer, H. P. and Mucklich, F. 'Nano-characterization of cast structures by FIB-tomography'. *Adv. Eng. Mater.*, **10**, 1-2, (2008) 62–66.
- [91] Hekking, L. H. P., Lebbink, M. N., De Winter, D. A. M., Schneijdenberg, C. T. W. M., Brand, C. M., Humbel, B. M., Verkleij, A. J. and Post, J. A. 'Focused ion beam-scanning electron microscope: exploring large volumes of atherosclerotic tissue'. *J. Microsc.-Oxford*, **235**, 3, (2009) 336–347.
- [92] Wilson, J. R., Cronin, J. S., Barnett, S. A. and Harris, S. J. 'Measurement of three-dimensional microstructure in a LiCoO₂ positive electrode'. *J. Power Sources*, **196**, 7, (2011) 3443–3447.
- [93] Wilson, J. R., Kobsiriphat, W., Mendoza, R., Chen, H. Y., Hiller, J. M., Miller, D. J., Thornton, K., Voorhees, P. W., Adler, S. B. and Barnett, S. A. 'Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode'. *Nat. Mater.*, **5**, 7, (2006) 541–544.

-
- [94] Wilson, J. R. and Barnett, S. A. 'Solid oxide fuel cell Ni-YSZ anodes: Effect of composition on microstructure and performance'. *Electrochem. Solid St.*, **11**, 10, (2008) B181–B185.
- [95] Wilson, J. R., Duong, A. T., Gameiro, M., Chen, H.-Y., Thornton, K., Mumm, D. R. and Barnett, S. A. 'Quantitative three-dimensional microstructure of a solid oxide fuel cell cathode'. *Electrochem. Commun.*, **11**, 5, (2009) 1052–1056.
- [96] Wilson, J. R., Gameiro, M., Mischaikow, K., Kalies, W., Voorhees, P. W. and Barnett, S. A. 'Three-Dimensional Analysis of Solid Oxide Fuel Cell Ni-YSZ Anode Interconnectivity'. *Microsc. Microanal.*, **15**, 1, (2009) 71–77.
- [97] Gostovic, D., Smith, J. R., Kunder, D. P., Jones, K. S. and Wachsman, E. D. 'Three-dimensional reconstruction of porous LSCF cathodes'. *Electrochem. Solid St.*, **10**, 12, (2007) B214–B217.
- [98] Ostadi, H., Rama, P., Liu, Y., Chen, R., Zhang, X. X. and Jiang, K. '3D reconstruction of a gas diffusion layer and a microporous layer'. *J. Membr. Sci.*, **351**, 1-2, (2010) 69–74.
- [99] Ziegler, C., Thiele, S. and Zengerle, R. 'Direct three-dimensional reconstruction of a nanoporous catalyst layer for a polymer electrolyte fuel cell'. *J. Power Sources*, **196**, 4, (2011) 2094–2097.
- [100] Zils, S., Timpel, M., Arlt, T., Wolz, A., Manke, I. and Roth, C. '3D Visualisation of PEMFC Electrode Structures Using FIB Nanotomography'. *Fuel Cells*, **10**, 6, (2010) 966–972.
- [101] Thiele, S., Zengerle, R. and Ziegler, C. 'Nano-morphology of a polymer electrolyte fuel cell catalyst layer-imaging, reconstruction and analysis'. *Nan. Res.*, **4**, 9, (2011) 849–860.
- [102] Schulenburg, H., Schwanitz, B., Linse, N., Scherer, G. G., Wokaun, A., Krbanjevic, J., Grothausmann, R. and Manke, I. '3D Imaging of Catalyst Support Corrosion in Polymer Electrolyte Fuel Cells'. *J. Phys. Chem. C*, **115**, 29, (2011) 14236–14243.
- [103] Ettingshausen, F., Kleemann, J., Marcu, A., Toth, G., Fuess, H. and Roth, C. 'Dissolution and Migration of Platinum in PEMFCs Investigated for Start/Stop Cycling and High Potential Degradation'. *Fuel Cells*, **11**, 2, (2011) 238–245.
- [104] Jiang, F. M., Fang, W. F. and Wang, C. Y. 'Non-isothermal cold start of polymer electrolyte fuel cells'. *Electrochim. Acta*, **53**, 2, (2007) 610–621.

-
- [105] Yan, Q. G., Toghiani, H., Lee, Y. W., Liang, K. W. and Causey, H. 'Effect of sub-freezing temperatures on a PEM fuel cell performance, startup and fuel cell components'. *J. Power Sources*, **160**, 2, (2006) 1242–1250.
- [106] Guo, Q. H. and Qi, Z. G. 'Effect of freeze-thaw cycles on the properties and performance of membrane-electrode assemblies'. *J. Power Sources*, **160**, 2, (2006) 1269–1274.
- [107] Cho, E. A., Ko, J. J., Ha, H. Y., Hong, S. A., Lee, K. Y., Lim, T. W. and Oh, I. H. 'Characteristics of the PEMFC repetitively brought to temperatures below 0 degrees C'. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, 12, (2003) A1667–A1670.
- [108] Atkins, P. W. *Physikalische Chemie*. John Wiley & Sons, Inc., 2001.
- [109] Wilson, M. S. and Gottesfeld, S. 'High-performance Catalyzed Membranes of Ultra-low Pt Loadings For Polymer Electrolyte Fuel-cells'. *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2, (1992) L28–L30.
- [110] Zimmermann, F., Ebert, M., Worringer, A., Schütz, L. and Weinbruch, S. 'Environmental scanning electron microscopy (ESEM) as a new technique to determine the ice nucleation capability of individual atmospheric aerosol particles'. *Atmos. Environ.*, **41**, 37, (2007) 8219–8227.
- [111] Ebert, M., Inerle-Hof, M. and Weinbruch, S. 'Environmental scanning electron microscopy as a new technique to determine the hygroscopic behaviour of individual aerosol particles'. *Atmos. Environ.*, **36**, 39-40, (2002) 5909–5916.
- [112] Alink, R., Gerteisen, D. and Mérida, W. 'Investigating the Water Transport in Porous Media for PEMFCs by Liquid Water Visualization in ESEM'. *Fuel Cells*, (2011) 481–488.
- [113] Stalder, A. F., Melchior, T., Müller, M., Sage, D., Blu, T. and Unser, M. 'Low-bond axisymmetric drop shape analysis for surface tension and contact angle measurements of sessile drops'. *Colloid Surface A*, **364**, 1-3, (2010) 72–81.
- [114] Zhang, F. Y., Spornjak, D., Prasad, A. K. and Advani, S. G. 'In situ characterization of the catalyst layer in a polymer electrolyte membrane fuel cell'. *J. Electrochem. Soc.*, **154**, (2007) B1152–B1157.
- [115] dos Santos e Lucato, S. L. 'Lince v 2.42'. Ph.D. thesis, TU Darmstadt, FB Materials Science, Ceramics Group (1999).

-
- [116] Holzer, L., Indutnyi, F., Gasser, P. H., Munch, B. and Wegmann, M. 'Three-Dimensional analysis of porous BaTiO₃ ceramics using FIB nanotomography'. *J. Microsc.-Oxford*, **216**, (2004) 84–95.
- [117] Thevenaz, P., Ruttimann, U. E. and Unser, M. 'A pyramid approach to subpixel registration based on intensity'. *IEEE T. Image. Process.*, **7**, 1, (1998) 27–41.
- [118] Otsu, N. 'Threshold selection method from gray-level histograms'. *IEEE T. Syst. Man. Cyb.*, **9**, 1, (1979) 62–66.
- [119] Esmaeilifar, A., Rowshanzamir, S., Eikani, M. and Ghazanfari, E. 'Synthesis methods of low-Pt-loading electrocatalysts for proton exchange membrane fuel cell systems'. *Energy*, **35**, 9, (2010) 3941–3957.
- [120] Ralph, T., Hards, G., Keating, J., Campbell, S., Wilkinson, D., Davis, M., StPierre, J. and Johnson, M. 'Low cost electrodes for proton exchange membrane fuel cells - Performance in single cells and Ballard stacks'. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 11, (1997) 3845–3857.
- [121] Watanabe, M. and Motoo, S. 'Electrocatalysis By Ad-atoms. 2. Enhancement of Oxidation of Methanol On Platinum By Ruthenium Ad-atoms'. *J. Electroanal. Chem.*, **60**, 3, (1975) 267–273.
- [122] Ostadi, H., Rama, P., Liu, Y., Chen, R., Zhang, X. and Jiang, K. 'Influence of threshold variation on determining the properties of a polymer electrolyte fuel cell gas diffusion layer in X-ray nano-tomography'. *Chem. Eng. Sci.*, **65**, 6, (2010) 2213–2217.
- [123] O'Hayre, R. and Prinz, F. 'The Air/Platinum/Nafion triple-phase boundary: Characteristics, scaling, and implications for fuel cells'. *J. Electrochem. Soc.*, **151**, 5, (2004) A756–A762.
- [124] Boyer, C. C., Anthony, R. G. and Appleby, A. J. 'Design equations for optimized PEM fuel cell electrodes'. *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 7, (2000) 777–786.
- [125] Wang, Q., Song, D., Navessin, T., Holdcroft, S. and Liu, Z. 'A mathematical model and optimization of the cathode catalyst layer structure in PEM fuel cells'. *Electrochim. Acta*, **50**, (2004) 725–730.



Teil IV

Persönliche Daten



Lebenslauf

Ausbildung

- 11/2006–03/2012 Doktorarbeit: "Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Elektrodenstrukturen von Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen - 3D und in situ -"
- 09/2006 Abschluss des Studiums, Diplomarbeit: "Entwicklung eines neuen Verfahrens zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) über Ionomer-gecoatete Katalysatoren"
- 10/2001–09/2006 Studium der Materialwissenschaft, Technische Universität Darmstadt
- 08/1992–06/2001 Bischöfliches Cusanus - Gymnasium Koblenz, Abschluss: Abitur

Berufserfahrung

- 03/2011–heute R&D Engineer, Centre de Recherche Public Henri Tudor, Esch-sur-Alzette, Luxemburg
- 11/2006–12/2010 Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Fachgebiet Erneuerbare Energien, Technische Universität Darmstadt
- 07/2008 Gastwissenschaftler, School of Engineering and Mathematical Sciences, City University London, Großbritannien
- 03/2005–09/2006 Wissenschaftliche Hilfskraft, Fachgebiet Erneuerbare Energien, Technische Universität Darmstadt
- 08/2004–09/2004 Praktikum, WIWEB, Erding
- 11/2002–02/2005 Wissenschaftliche Hilfskraft, Fachgebiet Nichtmetallisch Anorganische Werkstoffe, Technische Universität Darmstadt
-



Publikationsliste

- [1] Roth, C., Benker, N., Zils, S., Chenitz, R., Issanin, A. and Fuess, H. 'The oxidation behaviour of ruthenium in the presence of platinum and its effect on the electrocatalytic activity of Pt-Ru fuel cell catalysts'. *Z. Phys. Chem.*, **221**, 11-12, (2007) 1549–1567.
- [2] Ettingshausen, F., Zils, S., Suffner, J., Wolz, A., Weidner, A., Michel, M. and Roth, C. 'Alternative support materials for fuel cell catalysts'. *ECS Trans.*, **25**, (2009) 1883–1892.
- [3] Zils, S., Wolz, A., Michel, M. and Roth, C. 'Structured multilayer electrodes without Nafion for polymer electrolyte membrane fuel cells'. *ECS Trans.*, **28**, (2010) 33–42.
- [4] Scheiba, F., Kunz, U., Butsch, H., Zils, S. and Roth, C. 'Imaging the GDL-electrode interface by a modified Wood's intrusion process'. *ECS Trans.*, **28**, (2010) 85–92.
- [5] Sevjidsuren, G., Zils, S., Kaserer, S., Wolz, A., Ettingshausen, F., Dixon, D., Schoekel, A., Roth, C., Altantsog, P., Sangaa, D. and Ganzorig, C. 'Effect of Different Support Morphologies and Pt Particle Sizes in Electrocatalysts for Fuel Cell Applications'. *J. Nanomat.*, **2010**, (2010) 852786.
- [6] Wolz, A., Zils, S., Michel, M. and Roth, C. 'Structured multilayered electrodes of proton/electron conducting polymer for polymer electrolyte membrane fuel cells assembled by spray coating'. *J. Power Sources*, **195**, 24, (2010) 8162 – 8167.
- [7] Zils, S., Timpel, M., Arlt, T., Wolz, A., Manke, I. and Roth, C. '3D Visualisation of PEMFC Electrode Structures Using FIB Nanotomography'. *Fuel Cells*, **10**, 6, (2010) 966–972.
- [8] Dixon, D., Wippermann, K., Mergel, J., Schoekel, A., Zils, S. and Roth, C. 'Degradation effects at the methanol inlet, outlet and center region of a stack MEA operated in DMFC'. *J. Power Sources*, **196**, 13, (2011) 5538 – 5545.
- [9] Söhn, M., Zils, S., Nicoloso, N. and Roth, C. 'Effective debundling of carbon nanotubes and simultaneous synthesis of Pt nanoparticles by Nafion® induced emulsions'. *J. Power Sources*, **196**, 15, (2011) 6079 – 6084.
- [10] Wolz, A., Zils, S., Roth, C. and Michel, M. 'Incorporation of oxidation resistant indium tin oxide nanoparticles in PEMFC electrodes'. *Adv. Energy Mater.*, DOI: 10.1002/aenm.201100711.



Tagungsbeiträge

- [1] Zils, S., Croze, V., Scheiba, F., Benker, N. and Roth, C. 'Nafion-coated Pt/C catalysts for improved utilization', 11th Ulm Electrochemical Talks, Ulm, Deutschland, 2008.
- [2] Zils, S., Benker, N. and Roth, C. 'Structural investigation of membrane electrode assemblies in fuel cells via environmental scanning electron microscopy', 14th European Microscopy Congress, Aachen, Deutschland, 2008.
- [3] Roth, C., Ettingshausen, F., Weidner, A., Zils, S. Wolz, A., Suffner, J. and Michel, M. 'Alternative support materials for fuel cell catalysts', 216th ECS Meeting, Wien, Österreich, 2009.
- [4] Zils, S., Benker, N. and Roth, C. 'Structural investigations of membrane electrode assemblies (MEA) in fuel cells via environmental scanning electron microscopy (ESEM)', DPG Frühjahrstagung, Dresden, Deutschland, 2009.
- [5] Zils, S., Benker, N. and Roth, C. 'Structural investigations of membrane electrode assemblies (MEAs) for fuel cells via electron microscopy', 25th European Crystallographic Meeting, Istanbul, Türkei, 2009.
- [6] Söhn, M., Zils, S. and Roth, C. 'Effective debundling of carbon nanotubes for use in PEM fuel cell electrodes', GDCh Jahrestagung, Bochum, Deutschland, 2010.
- [7] Arlt, T., Grothausmann, R., Markoetter, H., Timpel, M., Zils, S., Kupsch, A., Lange, A., Hentschel, M., Wippermann, K., Roth, C. and Manke, I. 'Tomographic methods for investigation of fuel cell materials', 12th Ulm Electrochemical Talks, Ulm, Deutschland, 2010.
- [8] Zils, S., Wolz, A., Timpel, M., T., A., Manke, I. and Roth, C. '3D visualization of PEMFC electrode structures using FIB nanotomography', 219th ECS Meeting, Montréal, Kanada, 2011.
- [9] Wolz, A., Zils, S., Toniazzi, V., Ruch, D., Roth, C. and Michel, M. 'Incorporated Assembly of Oxide Nanoparticles and Conducting Polymers in the Preparation of Fuel Cell Electrodes', 219th ECS Meeting, Montréal, Kanada, 2011.
- [10] Wolz, A., Zils, S. and Michel, M. 'Incorporated assembly of oxide nanoparticles and conducting polymers in the preparation of fuel cell electrodes', GFP Grand-Est, Luxemburg, Luxemburg, 2011.
- [11] Zils, S., Bleith, P., Ettingshausen, F., Suffner, J., Wolz, A., Michel, M. and Roth, C. 'Alternative Support Materials And The Role Of The Support Morphology For The Electrode Structure', 20th Annual International Conference on Composites/Nano Engineering, Shanghai, China, 2011.



Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich während der Zeit, die diese Arbeit in Anspruch genommen hat, unterstützt haben.

Frau Prof. Dr. Christina Roth gilt mein besonderer Dank für die Möglichkeit, meine Promotion im Fachgebiet Erneuerbare Energien durchführen zu können. Darüber hinaus möchte ich mich bei ihr für ihre freundliche und exzellente Betreuung bedanken, die es mir erlaubte, auch eigene Wege zu gehen. Ihre freundliche und aufmunternde Art hat diese Arbeit erst ermöglicht.

Ein großes Dankeschön gilt auch Herrn Prof. Dr. Hans-Joachim Kleebe für seine Bereitschaft, das Zweitgutachten zu erstellen sowie für die Möglichkeit, die Transmissions-elektronenmikroskope seines Fachgebiets zu nutzen. Darüber hinaus bedanke ich mich für die vielen interessanten Diskussionen und Einblicke, die mir seine Arbeitsgruppe gewährt hat.

Für die Möglichkeit das Environmental Rasterelektronenmikroskop seiner Arbeitsgruppe zu nutzen sowie für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppenseminare danke ich Prof. Dr. Stefan Weinbruch

Dr. Nathalie Benker danke ich für die vielen gemeinsamen Stunden an den Elektronenmikroskopen, ihren Ideenreichtum wenn es darum ging, Probleme zu lösen, sowie die vielen lustigen Abende im tiefen Odenwald.

Nicht zu vergessen Frau Ulrike Kunz, der ich für die Hilfestellungen bei der Durchführung von REM- und TEM-Experimenten und Probenpräparation danke.

Für die Hilfe bei der Durchführung und Auswertung der FIB-Tomographien möchte ich Melanie Timpel, Tobias Arlt und Dr. Ingo Manke vom Helmholtz Zentrum Berlin danken.

Herrn Prof. Dr. Constantine Arcoumanis und Dr. Talal Ous von der City University Lon-

don, Großbritannien, danke ich für die Möglichkeit, Messungen zum Wasserhaushalt der Brennstoffzelle in ihrem Labor durchführen zu können.

Dipl.-Ing. Heinz Mohren und Jean-Christophe Jaud sowie Herrn Korzer und der gesamten Werkstatt der Materialwissenschaft danke ich für die Hilfe bei allen kleinen und großen Problemen, die in Labor und Technikum aufgetreten sind.

Herrn Prof. Dr. Fuess sowie allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern der Fachgebiete Erneuerbare Energien und Strukturforschung gilt mein Dank für die vielen anregenden Diskussionen und das angenehme Arbeitsklima.

Zu guter Letzt möchte ich mich bei meiner Familie, meinen Freunden und André für die Unterstützung auf meinem bisherigen Lebensweg bedanken.

Erklärung zur Dissertation

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter und nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, im Dezember 2011

(Susanne Zils)
